VERSUCHE ZUR ERZEUGUNG EINES MONOSUBSTITUIERTEN CARBENIUMIONS

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Reinhard Helwig
aus Dankelshausen

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549627_0032

VERSUCHE ZUR ERZEUGUNG EINES MONOSUBSTITUIERTEN CARBENIUMIONS

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Reinhard Helwig
aus Dankelshausen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. März 1980

Dekan : Prof. Dr. M. Hanack

1. Berichterstatter : Prof. Dr. M. Hanack

2. Berichterstatter : Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard - Karls - Universität in Tübingen unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Michael Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung und sein Interesse danke.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	Theoretischer Teil	
I	Einleitung	1
1.	Allgemeines	1
2.	Struktur eines Alkinylkations	4
3.	Stabilisierung eines Alkinylkations	6
4.	Nucleophile Substitutionen an Alkinen	8
II	Aufgabe der vorliegenden Arbeit	11
III	1-Alkinyldiazoniumionen	12
1.	Eigenschaften	12
2.	Diskussion der Synthesewege	15
IV	Versuche zur Synthese von 1-Alkinyldiazoniumionen aus 1-Nitroso-1-alkinen	18
1.	Synthesen der 1-Nitroso-1-alkine	18
2.	Versuche zur Diazotierung von 1-Nitrosohexin-1 (14) mit NO	22
3.	Umsetzungen von 1-Nitrosohexin-1 mit Hydroxylamin und p-Tosylamid	25
V	Syntheseversuche von 1-Alkinyldiazoniumionen durch Umsetzung von Lithiumalkiniden mit p-Tosylazid und N_2O	28
1.	Umsetzung von Hexinyllithium mit p-Tosylazid	29
2.	Umsetzung von Trifluorpropinyllithium mit p-Tosylazid	35
3.	Umsetzung von Hexinyllithium mit N_2O	36
VI	Versuche zur Synthese von p-Tosylazoalkinen und zu ihrer Umwandlung in 1-Alkinyldiazoniumionen	38
1.	Allgemeines	38

2. Versuche zur Synthese von 1-Chlor-1-p-tosyl-azohexen-1 (41) und zur Chlorwasserstoff-eliminierung aus 41 40
3. Versuche zur Darstellung von Brom-butyl-keten-p-tosylhydrazon (43) 43
4. Synthese von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazo-ethen (46) und Versuche zur Chlorwasserstoff-eliminierung aus 46 44
5. Umsetzungen von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosyl-azoethen (46) mit Antimonpentachlorid 48
6. Umsetzungen von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosyl-azoethen (46) mit Antimonpentachlorid und Nucleophilen 53
a) Methanol und Wasser 53
b) Anisol 69
c) Benzol 70
7. Azokupplungsversuche mit den Diazonium-salzen 53 und 54 73
8. Versuche zur Darstellung von Brom-phenyl-keten-p-tosylhydrazon (112) 75
9. Versuche zur Synthese von 1-Chlor-2-p-methoxyphenyl-1-p-tosylazoethen (118) 76

VII Zusammenfassung 78

B Experimenteller Teil

I Vorbemerkungen 81

II Synthese einfacher Ausgangs- und Vergleichs-verbindungen 83

III Darstellung bzw. Versuche zur Darstellung der 1-Nitroso-1-alkine 85
1. Umsetzung von Bis-hexinylquecksilber mit NOCl 86
2. Umsetzung von Hexinyllithium mit NOCl 86

3. Umsetzung von Hexinyl-tributylzinn mit NOCl 87
4. Umsetzung von Bis-trifluorpropinylquecksilber mit NOCl 87
5. Umsetzung von Trifluorpropinyllithium mit NOCl 87

IV Versuche zur Diazotierung von 1-Nitrosohexin-1 (14) 88
1. Umsetzung von 14 mit NO 88
2. Umsetzung von Bis-hexinylquecksilber und Hexinyllithium mit N_2O_3 und NO 89
a) hydrolytische Zersetzung 90
b) Azokupplungsversuche mit α-Naphthol 90
3. Umsetzung von 14 mit Hydroxylamin bzw. p-Tosylamid 91
a) Hydroxylamin 91
b) Hydroxylamin und $AlCl_3$ 91
c) p-Tosylamid und $AlCl_3$ 91

V Umsetzung von Lithiumalkiniden mit p-Tosylazid bzw. N_2O 92
1. Umsetzung der Lithiumalkinide mit p-Tosylazid und HCl-Gas 92
a) Hexinyllithium 93
b) Trifluorpropinyllithium 94
2. Umsetzung der Lithiumalkinide mit p-Tosylazid und Salzsäure 95
a) Hexinyllithium 95
b) Trifluorpropinyllithium 96
3. Umsetzung von Hexinyllithium mit N_2O 96

VI Darstellung bzw. Versuche zur Darstellung von 1-Chlor-1-p-tosylazohexen-1 (41), 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) und 1-Chlor-2-p-methoxyphenyl-1-p-tosylazoethen (118) 97
1. Darstellung der Säurehydrazide 38, 44 und 115 97

2. Darstellung bzw. Versuche zur Darstellung der Sulfone 40, 45 und 116 99

3. Darstellung bzw. Versuche zur Darstellung der Azoalkene 41, 46 und 118 101

VII Versuche zur Darstellung von 1-p-Tosylazohexin-1 (42) und 2-Phenyl-1-p-tosylazoacetylen (51) durch basische Chlorwasserstoffeliminierung aus den Azoalkenen 41 bzw. 46 104

1. Umsetzungen von 4-Brom-3-chlor-1,2-diaza-2-octenyl-p-tolylsulfon (40) mit 2 Mol Triethylamin 104

2. Umsetzungen von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit Basen 105

VIII Umsetzungen von 40 und 46 mit Lewissäuren 107

1. Umsetzung von 40 mit $AlCl_3$ bzw. mit Triethylamin und $AlCl_3$ 107

2. Umsetzung von 46 mit Methyllithium und $AlCl_3$ bzw. $SbCl_5$ 108

3. Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ 108

4. Weitere Umsetzungen mit der nach 3. erhaltenen Lösung 109

a) CCl_4 109

b) Methanol, Wasser, Methanol-Wasser-Gemisch 110

c) Anisol 118

d) Benzol 118

e) α-Naphthol 120

IX Sonstige Synthesen, Syntheseversuche und Reaktionen 121

1. Darstellung von 2-Oxo-phenylacetaldehyd-p-tosylhydrazon (47) und 3-Chlor-4-methoxy-4-phenyl-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolylsulfon (48) 121

Seite

2. Versuche zur Wasserabspaltung aus 2-Brom-capronsäure-p-tosylhydrazid (38) und Brom-phenylessigsäure-p-tosylhydrazid (44) 122
a) Einwirkung von P_2O_5 122
b) Einwirkung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (nur 38) 123
3. Synthese von Methoxy-phenylessigsäure-methylester (85) 123
4. Umsetzungen von Vergleichsverbindungen unter den Reaktions- bzw. Aufarbeitungsbedingungen der Umsetzungen von 46 mit $SbCl_5$ und Methanol bzw. Wasser (Diazoacetophenon (96), 2-Hydroxy-1-phenyl-ethanon (93), Phenylacetylchlorid (72), 1-Chlor-2-phenylacetylen (56)) 124

Abkürzungen:

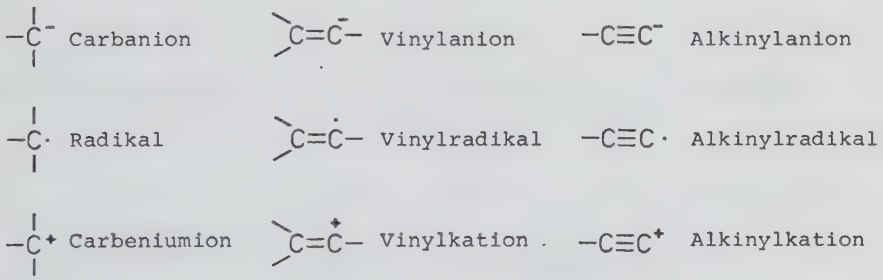
DBU	1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-5
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DRK	Dreihalsrundkolben
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMDS	Hexamethyldisilazan
IR	Infrarot
LS	Lewissäure
MS	Massenspektrum
NMR	Kernresonanz
RK	Rundkolben
SC	Säulenchromatographie
Ts	p-Toluolsulfonyl

A Theoretischer Teil

I Einleitung

1. Allgemeines

Es gibt drei Arten von Kohlenstoffzwischenstufen, zu denen sowohl olefinische als auch acetylenische Analoga gebildet werden können: Carbanionen, Radikale und Carbeniumionen.



Während die drei Zwischenstufen der ersten Reihe seit langem bekannt und weitgehend erforscht sind, trifft dies in der zweiten Reihe nur für die beiden ersten Glieder zu -über Alkinylradikale in Lösung gibt es nur sehr wenig Material[1])- und von den Kationen der dritten Reihe ist bereits der zweite Vertreter, das Vinylkation, erst seit etwa 15 Jahren bekannt[2]), während für ein Alkinylkation in Lösung noch niemals ein Hinweis gefunden werden konnte[3-5]).

Lediglich bei der Fragmentierung von Alkinen[6]) und substituierten Alkinen[7]) durch Elektronenstoßionisation können Alkinylkationen durch ihre Masse nachgewiesen werden.

Die Ursache dafür, daß sp-hybridisierte Kohlenstoffatome die Bindungselektronen zu ihren Substituenten besonders fest an sich ziehen, wird von der MO-Theorie mit dem hohen s-Charakter ihrer Hybridfunktionen erklärt. Da der mittlere Radius einer 2s-Bahnfunktion kleiner ist als der einer 2p-Bahnfunktion, werden mit zunehmendem s-Charakter die Hybridorbitale kleiner und damit die σ-Bindungen kürzer. Dies führt zu einer Zunahme der Bindungsenergie bei steigendem s-Charakter der C-C-Bindung.

Im Bemühen, diese Effekte einigermaßen quantitativ zu erfassen, sind für verschieden hybridisierten Kohlenstoff verschiedene Elektronegativitäten angegeben worden (Tabelle 1)[8]).

Tabelle 1: Elektronegativität von Kohlenstoff nach der Paulingskala in Abhängigkeit vom Bindungszustand.

Kohlenstoff-hybridisierung	Elektronegativität
sp^3	2,5
sp^2	2,8
sp	3,1

Um ein sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom in ein Kation zu überführen, ist demnach ein erheblich größerer Energieaufwand notwendig als bei einem sp^2- oder sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatom.

Wie groß der Energieinhalt eines Alkinylkations ist, kann durch einen Vergleich der Bildungswärmen verschiedener Kationen in der Gasphase abgeschätzt werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Bildungswärmen von Kationen und entsprechenden Kohlenwasserstoffen in der Gasphase in kcal/Mol.

Kationen	H_f^o	Lit.	Kohlenwasserstoff	H_f^o	Lit.
$C_2H_5^+$	219	6,9)	C_2H_6	-20	12,13)
$C_6H_5^+$	270	10)	C_6H_6	19,8	13)
$H_2C{=}CH^+$	266	11)	$H_2C{=}CH_2$	12,5	12,13)
CH_3^+	261	6,9)	CH_4	-18	12)
$HC{\equiv}C^+$	399	6)	$HC{\equiv}CH$	54	12,13)

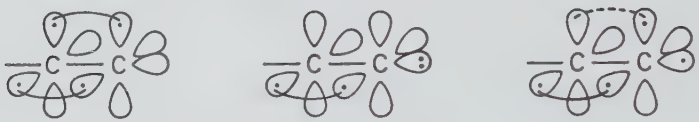
Aus Gleichung (1) und Tabelle 2 ergibt sich, daß ein Acetylenkation z.B. um 66 kcal/Mol instabiler als ein Methylkation und um 91 kcal/Mol instabiler als ein Ethenylkation ist.

$$R^+ + HC{\equiv}CH \longrightarrow HC{\equiv}C^+ + RH \qquad (1)$$

Schon für das Auftreten eines Methylkations in Lösung gibt es bis heute keinen sicheren Beweis[4]). Die Möglichkeit der Existenz eines Alkinylkations in Lösung ist daher sehr fraglich.

2. Struktur eines Alkinylkations

Unter der Annahme einer sp-Hybridisierung beider Kohlenstoffatome (siehe unten) sind außer dem Alkinylkation 1a im Prinzip noch zwei weitere Elektronenstrukturen möglich: ein S_0-Singulett-alkylidencarben-kation (1b) und dessen S_1-Singulett- bzw. T_1-Triplett-ähnliches Analogon (1c) (Abbildung 1).



$-C\equiv C^+$ $\quad$ $-\overset{+}{C}=Cl$ $\quad$ $-\overset{\cdot\,+}{C}=C\cdot$

1a $\quad$ 1b $\quad$ 1c

Abbildung 1: Elektronenstrukturen der Grenzformeln des Alkinylkations.

Nur mit 1a liegt ein monosubstituiertes Kation vor. Da aber über die relative energetische Lage der Zwischenstufen 1a bis 1c keine Berechnungen vorliegen und diese im Fall ihrer experimentellen Zugänglichkeit von Nucleophilen in unterschiedlicher Weise angegriffen werden sollten, muß auch kurz auf die Ionen 1b und 1c eingegangen werden.

Die Struktur von 1a ist eindeutig: die heterolytische Abspaltung eines Substituenten hinterläßt am endständigen Kohlenstoffatom ein leeres σ-Orbital, die beiden π-Bindungen bleiben erhalten.

1b und 1c sind als Kombination eines Alkenylkations mit einem ungesättigten Carben aufzufassen. Das kationische, den Sub-

stituenten tragende Kohlenstoffatom in 1b ist energetisch sehr ungünstig, da das benachbarte endständige Kohlenstoffatom ebenfalls nur ein Elektronensextett aufweist. Daher ist eine Ladungsdelokalisierung wie in 1c plausibel.

2 3

Als Carbene sind 1b und 1c am ehesten mit Alkylidencarbenen 2 oder Vinylidencarbenen 3 vergleichbar. Wie sowohl für Carbene des Typs 2 praktisch[14]) und theoretisch[15]) als auch für Carbene des Typs 3 praktisch[16,17]) und theoretisch[15]) gezeigt wurde, ist bei ungesättigten Carbenen der S_0-Singulettzustand durchweg der energetisch günstigste. Strukturen mit nicht voll besetztem σ-Orbital des endständigen Kohlenstoffatoms sind energiereicher. Die Energiedifferenz ist für die unsubstituierten Carbene 2 und 3 mit 51,3 bzw. 48,7 kcal/Mol berechnet worden[15]), sie beträgt aber jedenfalls über 20 kcal/Mol[18]). Die Form 1b, die einem Singulettzustand solcher Carbene entspricht, wäre somit stabiler als 1c. Die positive Ladung dieser Zwischenstufen macht solche Vergleiche allerdings unsicher.

Im Vergleich zu 1a kann wohl für 1b wie für 1c ein geringerer Energieinhalt angenommen werden. Die unterschiedliche Struktur dieser Ionen bedingt nämlich eine unterschiedliche Stabilisierbarkeit durch Substituenten (vgl. Abschnitt 3).

Die anfangs getroffene Feststellung, daß beide Kohlenstoffatome sp-hybridisiert sind, ist für 1a evident. Für 1b und 1c ist sie ebenfalls gerechtfertigt, denn für Alkenylkationen wurde nachgewiesen, daß eine sp-Hybridisierung des positivierten Kohlenstoffatoms die energieärmste Struktur darstellt[19]) und von ungesättigten Carbenen ist bekannt, daß das endständige Kohlenstoffatom in sp-Hybridisierung vorliegt[15,18]). Demnach sind beide Kohlenstoffatome sp-hybridisiert.

3. Stabilisierung eines Alkinylkations

Der Vergleich der Elektronenstrukturen von 1a, 1b und 1c (Abbildung 1) zeigt, daß diese Zwischenstufen durch Substituenten sehr unterschiedlich stabilisierbar sind. Das Alkinylkation 1a trägt die positive Ladung in einem vakanten σ-Orbital, demnach ist hier nur eine induktive Stabilisierung möglich. In 1b und 1c dagegen ist die positive Ladung in π-Orbitalen lokalisiert, daher können hier mesomeriebefähigte Substituenten durch Ladungsdelokalisierung stabilisierend wirken.

Die induktive Stabilisierung von 1a bleibt auf einen Substituenten beschränkt, der zudem noch durch zwei σ-Bindungen vom Ladungszentrum getrennt ist und daher keine große Wirkung ausüben kann. Die positive Ladung des Alkinylkations 1a bleibt also fast vollständig am endständigen Kohlenstoffatom lokalisiert. Das heißt, die sehr hohe Energie des freien Acetylenkations kann durch β-Substitution nur unbedeutend herabgesetzt werden.

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit dem besser untersuchten Phenylkation 4 von Interesse. Für 4 ist ein Singulett-$^1A_1$-Zustand mit Lokalisierung der positiven Ladung in einem vakanten σ-Orbital als Grundzustand berechnet worden[20] (Abbildung 2).

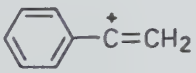
4

Abbildung 2: Struktur des Phenylkations 4.

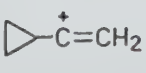
Demnach kann das Phenylkation wie das Kation 1a nur induktiv stabilisiert werden. Im Gegensatz zu 1a ist aber das die Ladung tragende Kohlenstoffatom disubstituiert. Dadurch wird eine erheblich bessere induktive Stabilisierung möglich, das σ-Bindungsgerüst übernimmt einen Teil der Ladung. Berechnungen bestätigen diese Effekte[21]). Aus Tabelle 2 und Gleichung (2) ergibt sich, daß das Phenylkation 4 energetisch über dem Ethylkation, aber unter dem Methyl- und Ethenylkation einzuordnen ist. Die Energie von 4 liegt damit aber immer noch so hoch, daß sein Nachweis bisher nur durch Zersetzung von Aryldiazoniumionen gelang[22-24]). Erst in jüngster Zeit gibt es Hinweise für seine Bildung auf solvolytischem Wege[25]).

$$R^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5^+ + RH \qquad (2)$$

Die Kationen 1b und 1c in Abbildung 1 können, darauf wurde schon hingewiesen, mesomer durch Substituenten mit π-Elektronen stabilisiert werden. Daher gelten hier prinzipiell die gleichen Überlegungen wie für α-Substituenten von Alkenylkationen. Das phenylsubstituierte Ion 5 und das cyclopropylsubstituierte Ion 6 z.B. sind besonders stabil[26,27]), da das vakante π-Orbital mit dem π-System des Phenylrings bzw. mit den gekrümmten σ-Bindungen des Cyclopropanrings überlappen kann[26]).



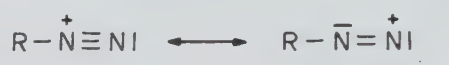
5



6

Erwähnt sei noch die formale Ähnlichkeit der beiden Strukturen 1a und 1b mit den mesomeren Grenzformeln eines Diazoniumions 7. Bei 7 gilt das den Substituenten tragende Stickstoff-

atom als der Hauptträger der positiven Ladung. Ferner demonstrieren Diazoniumionen sehr überzeugend die stabilisierende Wirkung aromatischer Substituenten[28-30]).



7

4. Nucleophile Substitutionen an Alkinen

In Abschnitt 1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß ein Alkinylkation, das nach einem S_N1-Mechanismus aus einem Alkinylderivat entsteht, eine extrem energiereiche Zwischenstufe darstellt. Daher wird jeder andere denkbare Substitutionsmechanismus, der über energieärmere Zwischenstufen ablaufen kann, bevorzugt.

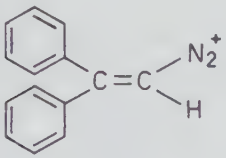
Nucleophile Substitutionen an Alkinen galten lange Zeit generell als undurchführbar, und zwar aus ähnlichen Gründen wie solche am olefinischen Kohlenstoff.

Alkenylkationen wurden bis in die 50er Jahre als Zwischenstufen von so hoher Energie angesehen, daß ihre Existenz in Lösung ausgeschlossen erschien. Die Erfolglosigkeit von Versuchen, aus Alkenylhalogeniden mit Silbersalzen Halogenidionen abzuspalten, auch unter extremen Bedingungen, bestätigte diese Ansicht[31]).

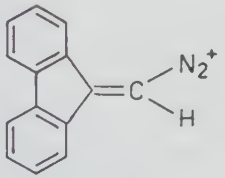
In noch stärkerem Maße erwiesen sich 1-Halogenalkine als resistent gegenüber Silbersalzen. Beispielsweise reagiert 1-Bromheptin mit Silberhydroxid auch bei tagelangem Erhitzen auf 310°C im Autoklaven nicht zum Keten[32]).

Die Erzeugung von Alkenylkationen aus Alkenyldiazoniumionen ist bis heute nur spärlich untersucht worden[18,33]). Die

ersten gesicherten Vertreter dieser Gattung[34], das 2,2-Diphenylvinyldiazoniumion 8 und das 2,2-(2,2'-Biphenylylen)-ethylendiazoniumion 9, wurden 1965 bekannt[35].



8



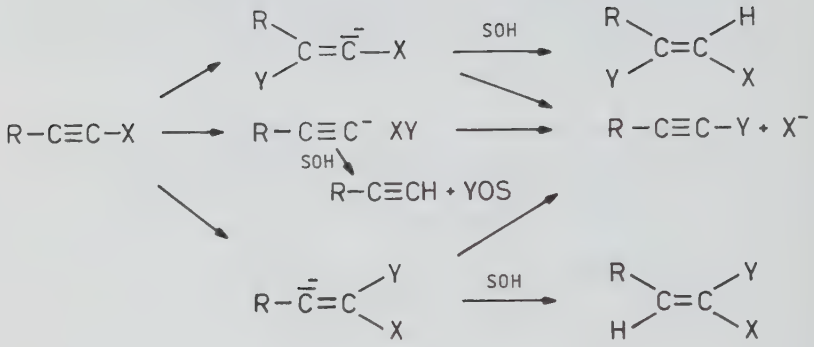
9

Für den Zerfall von 8 wurde ein Vinylkation-, für den von 9 ein Carbenmechanismus angenommen[35]. Auch für die thermische Zersetzung von p-Toluolsulfonylazoalkenen werden ein Vinylkation- und ein Carbenmechanismus diskutiert[36]. Lediglich beim Zerfall von aus Triazenen dargestellten Alkenyldiazoniumionen kann ein Vinylkationmechanismus als gesichert gelten[37].

1-Alkinyldiazoniumionen sind bis heute nicht mit Sicherheit bekannt geworden. Ein einziger Hinweis aus dem Jahre 1963[38] ist bisher niemals bestätigt worden[4,39]. Daher ist auch über ihren Zerfallsmechanismus nichts bekannt.

Diese analoge Problematik macht es verständlich, daß nucleophile Substitutionen an Alkinen kaum länger bekannt sind als solche an Alkenen[3]. Die ersten metallfreien nucleophilen Substitutionen gelangen 1962[40]. In den folgenden Untersuchungen zeigte sich, daß erwartungsgemäß keine kationische Zwischenstufe durchlaufen wird, sondern Eliminierungs-Additions- oder Additions-Eliminierungsmechanismen bevorzugt werden.

1-Halogenalkine können mit Nucleophilen auf drei verschiedenen Wegen reagieren, da sie diesen drei Angriffspunkte bieten: beide acetylenische Kohlenstoffatome und das Halogen. Die dabei gebildeten Zwischenstufen und die sich aus ihnen ableitenden Folgeprodukte sind in Schema 1 zusammengefaßt.



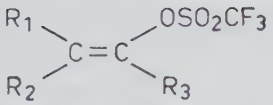
X = Halogen, Y = anionisches oder neutrales Nucleophil,
SOH = protisches Solvens

Schema 1: Mechanismen für die Umsetzung von 1-Halogenalkinen mit Nucleophilen.

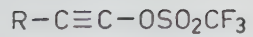
Nach einem dieser drei Mechanismen verlaufen fast alle nucleophilen Substitutionen an Alkinen, daneben gibt es noch einige weitere, die meist in Gegenwart von Metallionen ablaufen und nur in speziellen Fällen Bedeutung haben[3]).

Im Gegensatz zu Alkenen steht also Alkinen der S_N1-Mechanismus nicht offen, sondern es wird auf einen der in Schema 1 angegebenen Mechanismen ausgewichen. Auch die Umsetzung von 1-Halogenalkinen mit Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid lieferte keinen Hinweis auf ein Alkinylkation[3]).

Während Alkenyltrifluormethansulfonate 10 sich als ausgezeichnete Ausgangsverbindungen für die Erzeugung von Alkenylkationen erwiesen haben, kommt für nucleophile Substitutionen an 1-Alkinyltrifluormethansulfonaten 11 aus den gleichen Gründen wie für solche an 1-Halogenalkinen ein S_N1-Mechanis-



10



11

mus nicht in Frage. Darüberhinaus kann bei 11 als weiterer Alternativmechanismus eine Spaltung der O-S-Bindung eintreten, wie dies auch bei einigen Alkenyltrifluormethansulfonaten der Fall ist, wenn der S_N1-Mechanismus zu besonders energiereichen Alkenylkationen führen würde[32]. Verbindungen des Typs 11 sind auch bisher nicht bekannt geworden[4].

II Aufgabe der vorliegenden Arbeit

In der Reihe Carbeniumion - Alkenylkation - Alkinylkation ist der letzte Vertreter bisher unbekannt[3-5] und daher von besonderem theoretischen Interesse. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, prinzipielle Wege zu suchen, um ein monosubstituiertes Kation der Struktur 1a zu erzeugen bzw. Vorstufen zu dessen Erzeugung zu synthetisieren.

Wegen der zu erwartenden hohen Energie des monosubstituierten Kations kommt wie bei der Erzeugung des Phenylkations nur die Diazoniumgruppe als Abgangsgruppe in Frage. Das Aufsuchen von Synthesewegen zu 1-Alkinyldiazoniumionen und die Untersuchung ihrer Reaktionen sind daher der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Nach theoretischen Berechnungen[41] sollten 1-Alkinyldiazoniumionen in Lösung eine gewisse Stabilität aufweisen. Experimentelle Anhaltspunkte liegen dafür jedoch -bis auf einen vielleicht kontroversen Fall[38]- nicht vor.

Folgende Reaktionen sollen daraufhin untersucht werden, ob sie zu 1-Alkinyldiazoniumionen führen: Die Diazotierung von 1-Nitroso-1-alkinen (vgl. Gleichung (3) und (4)), die Diazogruppenübertragung auf Lithiumalkinide mit p-Tosylazid (vgl. Gleichung (7)), die Umsetzung von Lithiumalkiniden mit N_2O (vgl. Gleichung (8)) sowie die Umsetzung von p-Tosylazoalkinen -die bisher unbekannt sind- mit einer Lewissäure (vgl. Gleichung (9), 2. Schritt).

Der Nachweis der 1-Alkinyldiazoniumionen kann gegebenenfalls durch spektroskopische Methoden, durch Azokupplungsreaktionen oder durch die Zersetzung mit Nucleophilen erfolgen. Bei der Zersetzung mit Nucleophilen ist anhand der Produkte zu untersuchen, ob Hinweise auf einen Zerfall nach dem S_N1-Mechanismus gefunden werden können. Insbesondere die Hydrolyse sollte zu den entsprechenden Carbonsäuren führen, nach denen gezielt gesucht wird.

III 1-Alkinyldiazoniumionen

1. Eigenschaften

Wegen der hohen Energie des Alkinylkations und der Bevorzugung von Alternativmechanismen bei nucleophilen Substitutionen an Alkinen ist allein die Diazoniumgruppe in der Lage, den S_N1-Zerfall eines Alkinylderivates in den Bereich des Möglichen zu rücken, denn sie ist der bei weitem am stärksten nucleofuge Substituent, der bekannt ist[42,43]).

Der Diazoniumzerfall erfordert eine geringere Aktivierungsenergie als der Zerfall von Verbindungen mit schlechteren Abgangsgruppen und bedarf deshalb viel weniger der Unter-

stützung durch Nachbargruppen oder Nucleophile. Er folgt daher auch dann noch dem S_N1-Mechanismus, wenn dies bei der Solvolyse von Halogeniden oder Sulfonsäureestern nicht mehr der Fall ist[44]. Aber auch er kann auf anderen Wegen verlaufen, wenn der monomolekulare Zerfall zu einem extrem instabilen Kation führen würde. Aliphatische Diazoniumionen wie z.B. das 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-diazoniumion reagieren in solchen Fällen nach dem S_N2-Mechanismus unter nucleophiler Beteiligung des Lösungsmittels[45]. Aromatische Diazoniumionen zerfallen nach einer Vielzahl von teils heterolytischen, teis homolytischen Mechanismen[43,46]; nucleophile Lösungsmittel begünstigen den homolytischen Zerfall[47].

Alkenyldiazoniumionen 12 nehmen eine Mittelstellung zwischen aromatischen und aliphatischen Diazoniumionen ein. Die Grenzstruktur 12b zeigt die Verwandtschaft zu den Diazoverbindungen. Die Ladungsverteilung hängt stark von den Substituenten R_1 und R_2 ab[48,49].

12a 12b

Der Zerfall von Alkenyldiazoniumionen kann zu Alkenylkationen führen, es können aber auch Alkylidencarbene entstehen, wenn der Rest R_3 ein Proton ist (vgl. Seite 9).

Über die Stabilität von Diazoniumionen gilt allgemein zweierlei:

1. Der Diazoniumstickstoff wird von einem sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatom wesentlich leichter abgespalten als von einem sp^2-hybridisierten, da die Überlappung des Kohlenstoff-π-Systems mit dem der Diazoniumgruppe einen Gewinn an Stabilität bringt[44].

2. Führt der S_N1-Zerfall des Diazoniumions zu einem besonders energiereichen Kation, so ist die Stickstoffabgabe erschwert und das Diazoniumion stabiler. Dieser Zusammenhang ist auch für Alkenyldiazoniumionen nachgewiesen worden[50].

1-Alkinyldiazoniumionen 13 sind am ehesten mit Alkenyldiazoniumionen 12 vergleichbar. Es lassen sich die entsprechenden Grenzstrukturen 13a und 13b formulieren. Die Diazonium-

13a 13b

gruppe ist an ein sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden und deswegen mesomeriestabilisiert. Der monomolekulare Zerfall würde zu einem besonders energiereichen Kation führen. Nach dem oben Gesagten darf daher für ein 1-Alkinyldiazoniumion eine gewisse Stabilität erwartet werden. STO-3G-Berechnungen bestätigen dies[41]. Experimentelle Anhaltspunkte gibt es jedoch nicht (vgl. Seite 9).

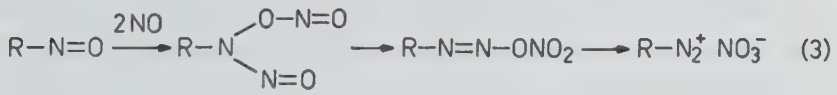
In seinen Reaktionen sollte ein 1-Alkinyldiazoniumion denen von Alkenyldiazoniumionen ähnlich sein, und zwar besonders solchen, deren Zerfall zu sehr energiereichen Kationen führt. Soweit bekannt ist, zerfallen solche Alkenyldiazoniumionen nicht nach dem S_N1-Mechanismus, sondern Nucleophile greifen das β-Kohlenstoffatom an[50]. So können Halogene am β-Kohlenstoffatom durch Nucleophile substituiert werden, ohne daß eine Stickstoffabgabe erfolgt[50]. Auch bei 1-Alkinyldiazoniumionen besteht demnach die Möglichkeit, daß der Angriff von Nucleophilen am β-Kohlenstoffatom gegenüber der S_N1-Substitution bevorzugt ist. Es ist auch denkbar, daß in Analogie zu aromatischen Diazoniumionen in Gegenwart von Nucleophilen eine Neigung zum homolytischen Zerfall besteht.

Ob sich 1-Alkinyldiazoniumionen zu Azofarbstoffen kuppeln lassen, ist nicht sicher bekannt[38], jedenfalls sind Azokupplungen mit Alkenyldiazoniumionen bisher offenbar noch niemals gelungen[35,52,53].

2. Diskussion der Synthesewege

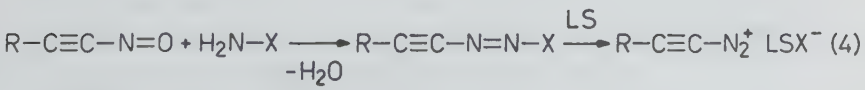
Alle Versuche, 1-Alkinyldiazoniumsalze zu synthetisieren, müssen in Abwesenheit von Nucleophilen durchgeführt werden, da diese nach dem oben Gesagten eine spontane Zersetzung der Diazoniumsalze erwarten lassen. Es kommen demnach nur aprotische Lösungsmittel für die Umsetzungen in Betracht. Nur wenige Synthesemethoden für Diazoniumsalze in solchen Lösungsmitteln sind jedoch auf 1-Alkinyldiazoniumsalze übertragbar.

Der erste Weg, zu einem 1-Alkinyldiazoniumion zu gelangen, besteht darin, ein stickstoffsubstituiertes Alkin zu diazotieren. Dazu kommen zwei Reaktionen in Frage. Die erste geht von einem Nitrosoalkin aus. Die Knüpfung der N-N-Bindung ist gemäß Gleichung (3)[54] mit NO möglich.



$$R-N=O \xrightarrow{2NO} R-N(O-N=O)(N=O) \longrightarrow R-N=N-ONO_2 \longrightarrow R-N_2^+\ NO_3^- \quad (3)$$

Sie kann ferner durch Kondensation eines Nitrosoalkins mit geeigneten Aminen oder Amiden zu Azoverbindungen realisiert werden, die zu Diazoniumionen gespalten werden können. Solche Azoverbindungen entstehen insbesondere mit Hydroxylamin und p-Tosylamid nach Gleichung (4).



$$R-C\equiv C-N=O + H_2N-X \xrightarrow[-H_2O]{} R-C\equiv C-N=N-X \xrightarrow{LS} R-C\equiv C-N_2^+\ LSX^- \quad (4)$$

X = OH, Ts

Die andere Reaktion besteht in der Umsetzung von 1-Alkinylsulfinylaminen bzw. -isocyanaten mit Nitrosylverbindungen gemäß Gleichung (5).

$$R-C\equiv C-N=X=O \xrightarrow{NOY} R-C\equiv C-N_2^+\ Y^- + XO_2 \qquad (5)$$

X = S, C

Auf diesem Wege wurden schon aromatische[55], aliphatische[56] und Alkenyldiazoniumionen[49,57] hergestellt. 1-Alkinylsulfinylamine sind nicht bekannt. Jedoch ist bei diesen wie bei den Isocyanaten damit zu rechnen, daß Nitrosylverbindungen bevorzugt die C-C-Dreifachbindung angreifen. Daher wird diese Reaktion nicht untersucht.

Die Umwandlung eines 1-Alkinyl-N-nitroso-N-acylamins zu einem 1-Alkinylazoester nach Gleichung (6) scheidet ebenfalls aus, da ersteres nur durch Nitrosierung eines 1-Alkinyl-N-acylamins zugänglich wäre und monosubstituierte Alkinylamine nicht existieren.

$$R-C\equiv C-\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R' \longrightarrow R-C\equiv C-N=N-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R' \longrightarrow R-C\equiv C-N_2^+\ R'-CO_2^- \qquad (6)$$

Eine andere Methode zur Synthese von 1-Alkinyldiazoniumionen besteht in der Verknüpfung eines Alkinids mit einem die N_2-Gruppierung enthaltenden Überträgermolekül. Sie kann auf folgenden Wegen angegangen werden:

a) durch Diazogruppenübertragung mit p-Tosylazid nach Gleichung (7);

$$R-C\equiv C^-\ M^+ + N_3Ts \longrightarrow R-C\equiv C-N=N-\underset{\displaystyle M^+}{\underset{|}{\underline{N}}}-Ts \xrightarrow{2HX} R-C\equiv C-N_2^+\ X^- + MX + TsNH_2 \qquad (7)$$

M = Li, Na; X = Cl

b) durch Umsetzung mit N_2O nach Gleichung (8);

$$R-C\equiv C^- M^+ + N_2O \longrightarrow R-C\equiv C-N=N-O^- M^+$$
$$\xrightarrow{2HX} R-C\equiv C-N_2^+ X^- + MX + H_2O \qquad (8)$$

M = Li, Na; X = Cl

c) durch Umsetzung mit geeigneten Diazoniumionen nach Gleichung (9).

$$R-C\equiv C^- M^+ + X^- {}^+N_2-Y \xrightarrow[-MX]{} R-C\equiv C-N=N-Y$$
$$\xrightarrow{LS} R-C\equiv C-N_2^+ \; LSY^- \qquad (9)$$

M = Ag; Y = Ts

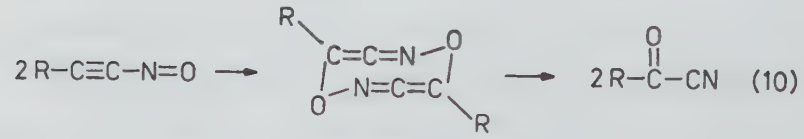
Während beiderseits aromatisch substituierte Alkinylazoverbindungen nach c) zugänglich sind[58,59]), erfordert die Spaltung mit einer Lewissäure einen abspaltbaren Rest Y wie den p-Tosylrest. p-Tosyldiazoniumionen sind aber bisher nicht bzw. nur als unbeständige Zwischenstufen[60]) bekannt geworden, sodaß Weg c) ausscheidet.

Die dritte Synthesemöglichkeit schließlich besteht darin, ein geeignetes p-Tosylazoalken herzustellen, in dem eine C-C-Dreifachbindung durch eine Eliminierungsreaktion gebildet werden kann. Das entstehende p-Tosylazoalkin kann in der in Gleichung (9), 2. Schritt, formulierten Weise mit einer Lewissäure gespalten werden. Diese Methode schließt an die von Bott[50,52,57,61]) entwickelte Synthese von Alkenyldiazoniumsalzen aus p-Tosylazoalkenen an.

IV Versuche zur Synthese von 1-Alkinyldiazoniumionen aus 1-Nitroso-1-alkinen

1. Synthesen der 1-Nitroso-1-alkine

1-Nitroso-1-alkine sind durch Umsetzung verschiedener Metallalkinide, insbesondere solcher des Quecksilbers, Lithiums, Magnesiums[62], Zinns[63] und Siliciums[64] mit NOCl oder N_2O_4 zugänglich. Alle 1-Nitroso-1-alkine sind bei Raumtemperatur instabil. Bei -40°C sind nur das 1-Nitrosohexin-1 (14), das 3,3-Dimethyl-1-nitrosobutin und das 2-Mesityl-1-nitrosoacetylen einige Zeit stabil[62], während z.B. das 1-Nitroso-2-phenylacetylen[62] und das 2-Dimethylamino-1-nitrosoacetylen[64] auch bei noch tieferen Temperaturen unbeständig sind. Charakteristisch für die 1-Nitroso-1-alkine ist ihre bei -30°C allmähliche[63], beim Erwärmen spontane[62] Umlagerung in die entsprechenden Ketonitrile nach Gleichung (10)[62].



(10)

Bis-hexinylquecksilber ist als Ausgangsverbindung für die Darstellung von 14 besonders geeignet, da es im Gegensatz zu z.B. Hexinyllithium leicht stöchiometrisch rein darstellbar ist und da aus ihm die Synthese von 14 sicher gelingt, während die Alkinide der anderen oben genannten Metalle mit NOCl oft nur unter vorübergehender Grünfärbung zu den 1-Nitroso-1-alkinen reagieren. Mit Hexinyl-tributylzinn wurden aus diesem Grunde nach entsprechenden Vorversuchen keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Hexinyllithium wurde dagegen trotz dieses Nachteils in Diazotierungsversuche

eingesetzt, nicht nur deshalb, weil es einfach herstellbar ist, sondern auch, weil Bis-hexinylquecksilber eine Verbindung von hoher Giftigkeit und sehr unangenehmem metallischen Geruch darstellt, die schon mehrfach gesundheitliche Schäden verursachte[62].

Alle Versuche wurden mit Hexinylderivaten durchgeführt. Daneben wurden Versuche unternommen, Nitroso-3,3,3-trifluorpropin (15) darzustellen, da Perfluornitrosoalkane und -alkene wegen des Elektronenzugs der Fluoratome nicht dimerisieren[65] und 15 daher thermisch stabiler als andere 1-Nitroso-1-alkine sein könnte.

$C_4H_9-C\equiv C-N=O$ (14) $CF_3-C\equiv C-N=O$ (15)

Bis-hexinylquecksilber wurde nach der Vorschrift von Johnson und McEven[66] gemäß Gleichung (11) hergestellt. Hexinyltributylzinn ist aus Tributylzinnchlorid und Hexinyllithium zugänglich[67].

$$K_2HgI_4 + 2\,KOH + 2\,C_4H_9C\equiv CH \longrightarrow (C_4H_9C\equiv C)_2Hg + 4\,KI + 2\,H_2O \qquad (11)$$

Die Darstellung von 14 aus Bis-hexinylquecksilber erfolgte, indem bei etwa -60°C NOCl bzw. N_2O_4 in eine Lösung der Quecksilberverbindung in Dichlormethan kondensiert und die Lösung langsam erwärmt wurde. Beim Erwärmen auf -40°C bis -35°C kann die Entstehung von 14 am Auftreten der grünen Farbe verfolgt werden. Während Robson und Tedder die Nitrosierung auch in Tetrahydrofuran beschrieben[38], zeigten eigene Versuche, daß dieses Lösungsmittel die Nitrosierung offenbar erschwert: bei der Umsetzung der Quecksilberverbindung mit

NOCl wird eine grüne Farbe erst beim Erwärmen auf $0^{\circ}C$ bis $+10^{\circ}C$ in geringer Intensität beobachtet.

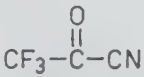
Die Umsetzung von Hexinyl-tributylzinn mit NOCl erfolgte in Ether bei $-65^{\circ}C$, Erwärmen führte zu einer bräunlichen Lösung, die bei keiner Temperatur bis $+20^{\circ}C$ eine grüne Farbe erkennen ließ. Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt.

Hexinyllithium reagiert leichter mit NOCl und N_2O_4 als Bis-hexinylquecksilber, vermutlich, weil die Kohlenstoff-Lithium-Bindung erheblich stärker polar ist als die weitgehend kovalente Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung und daher einen polaren Substitutionsmechanismus erlaubt, während Bis-hexinylquecksilber wahrscheinlich radikalisch reagiert[68,69]. Beispiele für Nitrosierungen von Organolithiumverbindungen sind allerdings selten[70].

Gibt man NOCl zu einer etherischen Hexinyllithiumsuspension bei $-70^{\circ}C$ schnell zu, dann tritt die grüne Farbe von 14 sofort auf, allerdings wird die Lösung innerhalb weniger Sekunden braun. Obwohl die Geschwindigkeit der NOCl-Zugabe entscheidend für die Stabilität von 14 sein soll[62], wurde das Verschwinden der grünen Farbe in allen Versuchen beobachtet. In anderen Versuchen wurde N_2O_3 in Ether bei $-70^{\circ}C$ vorgelegt und die Hexinyllithiumsuspension schnell zugegeben. Es entstand eine olivgrüne Farbe. Da N_2O_3 selbst tiefblau ist, kann nicht sicher gesagt werden, ob die olivgrüne Lösung noch 14 enthielt.

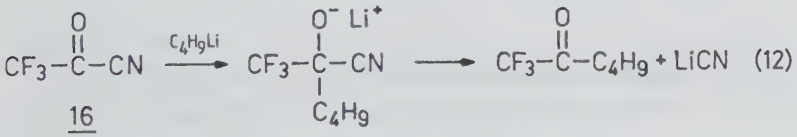
Bis-trifluorpropinylquecksilber kann aus 3,3,3-Trifluorpropin[71] analog zu Gleichung (11) hergestellt werden[72]. Sowohl die Quecksilberverbindung als auch Trifluorpropinyllithium[73] haben einen unangenehmen schweren Geruch ähnlich dem von Bis-hexinylquecksilber. Bei den Nitrosierungsversuchen von Bis-trifluorpropinylquecksilber hat sich dieses in Dichlormethan als völlig inert gegenüber NOCl erwiesen. Weder einstündiges Kochen unter Rückfluß noch mehrtägiges Stehen bei Raumtemperatur führt zu einer sichtbaren Reaktion. Das Ausgangsprodukt kann jeweils praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

Die Reaktion von Trifluorpropinyllithium mit NOCl in Ether verlief uneinheitlich. In einigen Versuchen trat eine Reaktion erst beim Erwärmen auf -15°C bis -10°C unter Bildung eines Niederschlags von LiCl ein, ohne daß die Lösung grün wurde. In anderen Versuchen bildete sich schon bei -70°C spontan eine dunkelbraune Lösung. Lediglich in einem Versuch konnte beim Vereinigen der Lösungen bei -75°C kurzfristig eine grüne Farbe beobachtet werden. Das zu erwartende Umlagerungsprodukt von 15, 2-Oxo-3,3,3-trifluorpropionsäurenitril (16), war nicht nachweisbar, da es wie die Trifluoracetylhalogenide bei Raumtemperatur flüchtig sein dürfte, und da ferner die sehr elektronenarme Carbonylgruppe von 16 sicher zu Folgereaktionen Anlaß gibt.



16

Darauf weist die Analyse der Produkte durch GC-MS hin, die zahlreiche, eine Nitrilgruppe enthaltende Produkte erkennen ließ, die Folgeprodukte von 16 sein mußten. Sehr wahrscheinlich ist z.B. das Vorhandensein von Butyl-trifluormethylketon, das nach Gleichung (12) durch Reaktion von 16 mit noch vorhandenem Butyllithium erklärt werden kann.

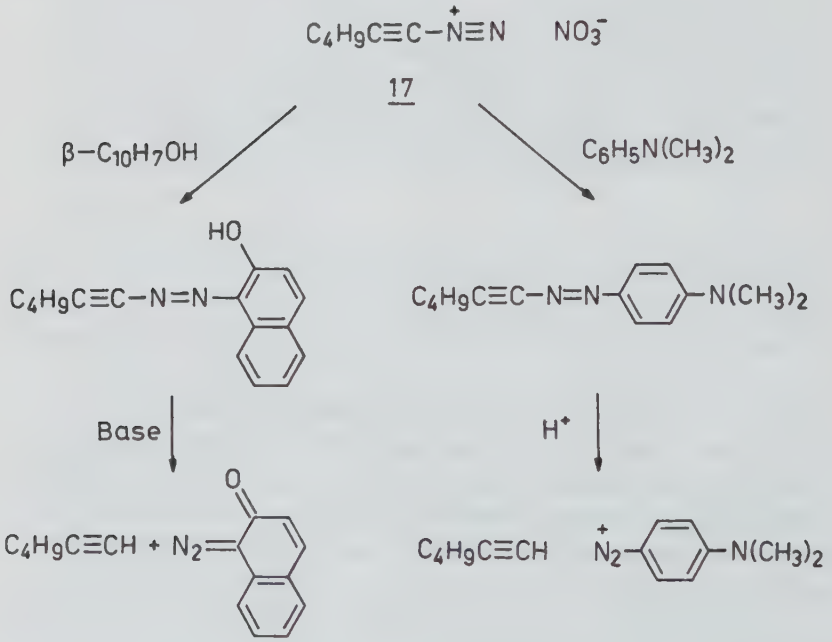


(12)

Von Diazotierungsversuchen mit Trifluorpropinyllithium wurde nach diesen Ergebnissen abgesehen.

2. Versuche zur Diazotierung von 1-Nitrosohexin-1 (14) mit NO

Die Umsetzung von 14 mit NO nach Gleichung (3) sollte zum Nitrat des 1-Hexinyldiazoniumions (17) führen, das mit α-Naphthol und N,N-Dimethylanilin instabile Kupplungsprodukte ergibt (Schema 2)[38].

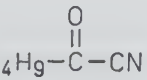


Schema 2: Kupplungsreaktionen von 17 mit α-Naphthol und N,N-Dimethylanilin nach Robson und Tedder[38].

In ihrem späteren Bericht über 1-Nitroso-1-alkine erwähnten Robson und Tedder diese Resultate nicht mehr[62]. S. Elakovich[39] wiederholte die Kupplungsversuche in zahlreichen

Variationen, ohne jedoch, selbst bei genauer Einhaltung der experimentellen Angaben[74], 17 mit Sicherheit nachweisen zu können. Die goldgelbe Farbe der Lösung von 17[38] konnte nur manchmal reproduziert werden, meist wurde die Lösung gelbgrün. Hydrolyseversuche führten in keinem Fall zur Capronsäure als Folgeprodukt von 17.

Organolithiumverbindungen können neben der Umsetzung mit NOCl bzw. N_2O_4 und NO auch in einem Schritt mit N_2O_3[75,76] oder besser mit N_2O_3 und überschüssigem NO[77] in die entsprechenden Diazoniumnitrate umgewandelt werden. Verschiedene Versuche sollten daher klären, ob die Diazotierung auf diesem Wege besser mit der Umlagerung von 14 zu 18 konkurrieren kann als die Diazotierung mit NOCl und NO.



18

Die durchgeführten Diazotierungsversuche gingen sämtlich von Bis-hexinylquecksilber und Hexinyllithium aus.

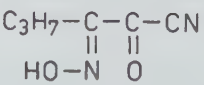
Die Umsetzung von Bis-hexinylquecksilber mit N_2O_3 bei -35°C in Dichlormethan unter lebhaftem NO-Strom führte zunächst zu einer grünen Lösung von 14, die während einer zweistündigen NO-Einleitung gelbgrün, später dunkelgrün, aber in keinem Fall goldgelb wurde. Mit α-Naphthol wurde die Lösung rot, beim Erwärmen rotbraun. Unter den Produkten waren jedoch weder 1,2-Naphthochinon-1-diazid noch irgendein Azokupplungsprodukt nachweisbar, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von S. Elakovich[39].

In anderen Versuchen wurde der Weg der Hydrolyse von eventuell vorhandenem 17 eingeschlagen. Bei der Umsetzung von Bis-hexinylquecksilber mit N_2O_3 führte eine einstündige NO-Einlei-

tung wiederum stets nur zu einer gelbgrünen, niemals zu einer goldgelben Farbe. Die Hydrolyse mit einer Methanol-Wasser-Mischung führte zu Valeriansäure als einzigem sauren Hauptprodukt. Ein Kontrollversuch mit unabhängig dargestelltem 2-Oxocapronsäurenitril (18)[78]) bestätigte, daß dieses durch Base in wenigen Minuten zu Valeriansäure zersetzt wird. Neben Valeriansäure ergab die Hydrolyse u.a. Valeriansäuremethylester, wahrscheinlich ebenfalls als Folgeprodukt von 18, und Hexanon-2, das durch Wasseraddition an Hexin-1 in Gegenwart von Quecksilbersalzen entsteht[79]).

Die Umsetzung von Hexinyllithium mit NOCl in Ether führte, wie schon beschrieben, schon bei -70°C nur zu einer vorübergehend auftretenden grünen Farbe. Die weitere Umsetzung mit NO ergab keine sichtbare Veränderung des Reaktionsablaufes, auch wenn dieses Gas bereits kurz vor der NOCl-Zugabe eingeleitet wurde. Nach anschließender Hydrolyse zeigte die gaschromatographische Analyse stets eine große Vielzahl von Produkten, jedoch niemals Capronsäure, die aus dem nucleophilen Angriff von Wasser an ein Hexinylkation hervorgehen sollte.

Mit N_2O_3 reagiert Hexinyllithium bei -70°C unter gleichzeitiger NO-Einleitung zu einer grünen Lösung. Die Hydrolyse führte wiederum zu einer Vielzahl nicht identifizierter neutraler Produkte, während nur zwei saure Hauptprodukte entstanden: Valeriansäure und eine Verbindung, für die die Struktur 19 am wahrscheinlichsten ist, entstanden durch Nitrosierung von 18 an der der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppe.



19

Die bisher beschriebenen eigenen Untersuchungen stellen in Verbindung mit den Versuchen von S. Elakovich[39]) eine ausführliche und ergänzende Nacharbeitung der von Robson und Tedder veröffentlichen Ergebnisse[38]) dar. S. Elakovich hielt sich in ihren zahlreichen Versuchsdurchführungen genau an die von Robson und Tedder angewandten experimentellen Angaben, die ihr durch persönliche Mitteilung von Tedder und Bartle[74]) bekannt waren. Sie konnte jedoch in keinem Fall die in Schema 2 von Robson und Tedder beschriebenen Produkte 1,2-Naphthochinon-1-diazid, Hexin-1 oder ein p-Dimethylaminophenyldiazoniumion, dieses durch Azokupplung mit α-Naphthol, eindeutig nachweisen. Die Hydrolyse des eventuell gebildeten Hexinyldiazoniumions (17) führte in keinem Fall zu Capronsäure, die bei einer S_N1-Reaktion zu erwarten wäre.

Die eigenen Versuche zielten auf eine Variation bzw. -durch die Verwendung von N_2O_3 und NO als Diazotierungsagens- auf eine Verbesserung der von Robson und Tedder angewandten experimentellen Vorschriften ab. Die in der Regel durchgeführte hydrolytische Zersetzung eines eventuell entstandenen Diazoniumions 17 ergab kein Produkt, das die Existenz von 17 sicherstellte oder auch nur vermuten ließ.

Nach den vorliegenden Resultaten muß die Richtigkeit der Ergebnisse von Robson und Tedder angezweifelt werden.

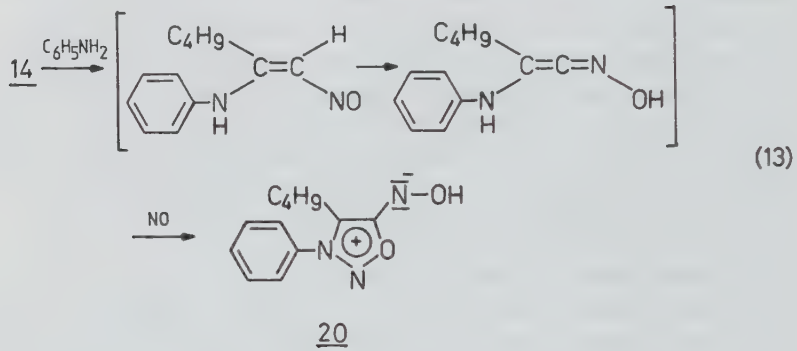
3. Umsetzungen von 1-Nitrosohexin-1 mit Hydroxylamin und p-Tosylamid

Bei den Umsetzungen von 14 mit Hydroxylamin und p-Tosylamid wird nach Gleichung (4) die Entstehung einer Azoverbindung

$$R-C\equiv C-N=O + H_2N-X \xrightarrow[-H_2O]{} R-C\equiv C-N=N-X \xrightarrow{LS} R-C\equiv C-N_2^+ \; LSX^- \quad (4)$$

X = OH, Ts

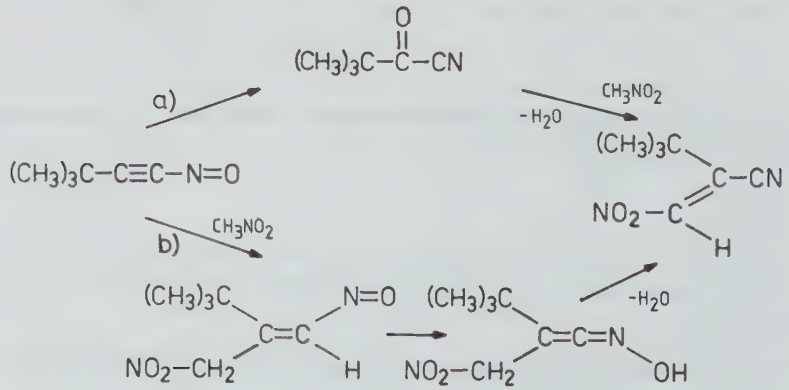
mit einem leicht abspaltbaren Substituenten angestrebt. Für eine solche Kondensation gibt es kein Beispiel in der Literatur. Anilin greift 14 unter Addition an die Dreifachbindung an, das entstehende Ketenoxim reagiert mit NO weiter zu dem Sydnonoxim 20[80] (Gleichung 13).



(13)

20

3,3-Dimethyl-1-nitrosobutin reagiert mit Nitromethan zu dem Produkt, das aus der Kondensation mit dem entsprechenden Ketonitril erwartet wird (Schema 3, Weg a)), jedoch gibt die



Schema 3: Reaktion von 3,3-Dimethyl-1-nitrosobutin mit Nitromethan[64].

Addition an die Dreifachbindung und anschließende Wasserabspaltung das gleiche Produkt (Schema 3, Weg b)), der Mechanismus wurde nicht aufgeklärt[64]). In der gleichen Weise wie Nitromethan reagiert auch Triphenylphosphorylenessigsäuremethylester[64]).

Obwohl nach diesen Ergebnissen die Nitrosogruppe von 14 zu Kondensationen anscheinend nicht fähig ist, war es von Interesse, ob die Umsetzungen mit Hydroxylamin und p-Tosylamid das negative Resultat bestätigten.

Mit wasserfreiem Hydroxylamin reagierte 14 in Dichlormethan bei -30°C zu einer kräftig türkisgrünen Lösung, die bei gelungener Kondensation das Azohydroxid enthielt. Der Zusatz von $AlCl_3$ als Lewissäure ergab in der Tat eine goldgelbe Farbe, wie sie 17 haben sollte, doch die Hydrolyse führte nicht zu Capronsäure. Die sauren Produkte enthielten im Wesentlichen Valeriansäure als Folgeprodukt der basischen Zersetzung von 18. Daneben entstanden sehr zahlreiche, nicht aufgeklärte neutrale Produkte.

Das gleiche negative Ergebnis wurde erhalten, wenn die türkisgrüne Lösung ohne Zusatz von Lewissäure hydrolysiert wurde.

Mit p-Tosylamid reagierte 14 in Dichlormethan nicht in einer durch Farbänderung sichtbaren Reaktion. Mit $AlCl_3$ wurde die Lösung gelbbraun, die Hydrolyse führte jedoch weder zu Capron- noch zu Valeriansäure.

Wegen der schlechten Löslichkeit von p-Tosylamid in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen wurde die gleiche Reaktion in Tetrahydrofuran ausgeführt. Auch hier trat keine ersichtliche Reaktion mit p-Tosylamid ein, die Lösung war noch bei +10°C grün. Die nach Zusatz von $AlCl_3$ olivgrüne Lösung ergab bei der Hydrolyse Valeriansäure als Folgeprodukt von 18, aber keine Capronsäure als Hinweis auf 17. In kleiner Menge auftretendes 1-Chlorhexin-1 ist am wahrscheinlichsten als Nebenprodukt der Nitrosierung von Bis-hexinylquecksilber zu

erklären[69]). Zahlreiche weitere stickstoffhaltige Produkte wurden nicht identifiziert.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Woodcock[80]) und Motte[64]) wurde daher kein Hinweis dafür gefunden, daß Kondensationen an der Nitrosogruppe von 14 mit Hydroxylamin oder p-Tosylamid möglich sind. Weiter gab es keine Anzeichen, daß 14 mit NO zu 17 diazotiert werden kann. Alle diese Diazotierungsversuche verliefen sehr uneinheitlich und gaben eine Vielzahl von Produkten. Daher wurde auf weitere Versuche in dieser Richtung sowie auf eine eingehendere Aufklärung der Reaktionsprodukte verzichtet.

V Syntheseversuche von 1-Alkinyldiazoniumionen durch Umsetzung von Lithiumalkiniden mit p-Tosylazid und N_2O

Die Umsetzungen von Lithiumalkiniden mit p-Tosylazid und N_2O können insofern zusammengefaßt werden, als die Azidogruppe isoelektronisch mit N_2O ist. Beide Gruppierungen sind 1,3-Dipole und haben ein endständiges Stickstoffatom mit elektrophilen Eigenschaften, das mit Carbanionen in Reaktion treten kann. Beispiele sind die Reaktion von p-Tosylazid mit Cyclopentadienyllithium[81]) und die Umsetzung aromatischer Organolithiumverbindungen mit N_2O[82]).

$$R-C\equiv C^- M^+ + N_3Ts \longrightarrow R-C\equiv C-N=N-\underset{\overset{M^+}{|}}{\underline{N}}-Ts \xrightarrow{2HX} R-C\equiv C-N_2^+ X^- + MX + TsNH_2 \qquad (7)$$

M = Li, Na; X = Cl

Es soll daher untersucht werden, ob sich die Umsetzungen mit Lithiumalkiniden in der in Gleichung (7) bzw. Gleichung (8) formulierten Weise realisieren lassen.

$$R-C\equiv C^- M^+ + N_2O \longrightarrow R-C\equiv C-N=N-O^- M^+$$
$$\xrightarrow{2HX} R-C\equiv C-N_2^+ X^- + MX + H_2O \qquad (8)$$

M = Li, Na; X = Cl

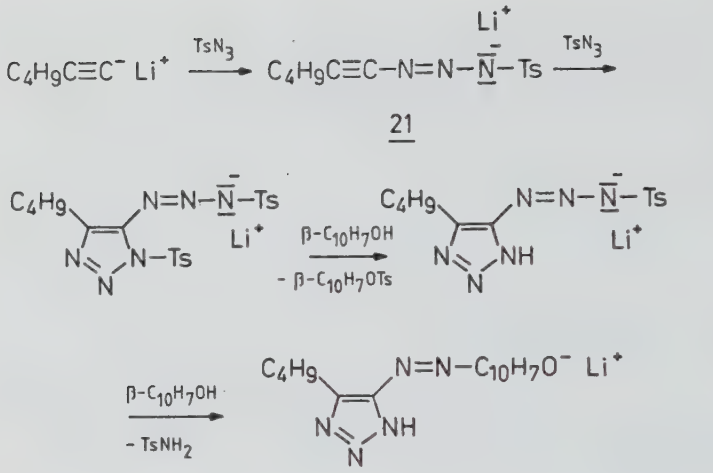
Die Reaktionen mit N_2O wurden mit Hexinyllithium, die mit p-Tosylazid mit Hexinyl- und Trifluorpropinyllithium durchgeführt.

1. Umsetzung von Hexinyllithium mit p-Tosylazid

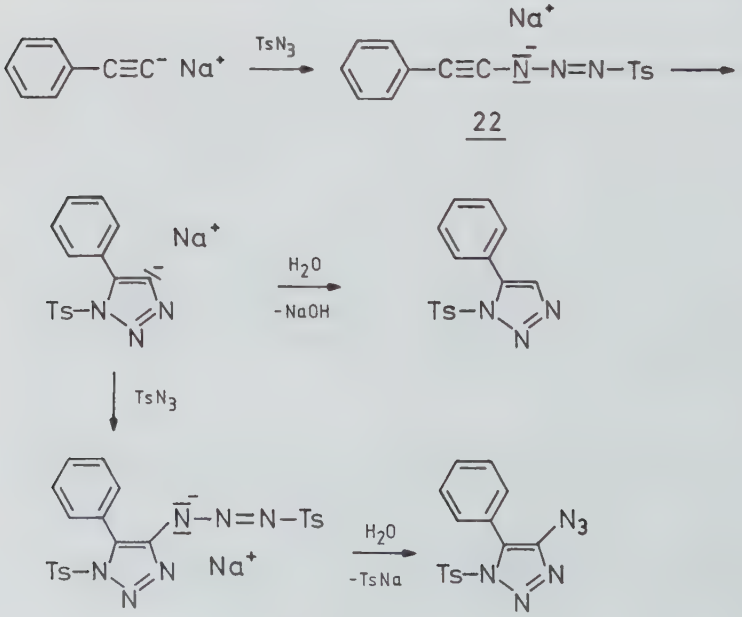
Der Versuch, durch Umsetzung von Hexinyllithium mit p-Tosylazid zum 1-Hexinyldiazoniumion (17) zu gelangen, ist bereits ohne Erfolg unternommen worden[83]). Stattdessen wird die nach Schema 4 verlaufende Reaktionsfolge angegeben.

Im Gegensatz dazu wird die Reaktion von 2-Phenylethinylnatrium mit p-Tosylazid nach Schema 5 formuliert[84]), wonach der Ringschluß zum Triazol unmittelbar intramolekular aus 22 erfolgt und nicht mit einem zweiten Molekül p-Tosylazid. Beiden Mechanismen gemeinsam ist jedoch das lineare Primäraddukt 21 bzw. 22.

Um die Triazolbildung eventuell zu umgehen, muß daher ein Überschuß p-Tosylazid vermieden und 21 relativ schnell abgefangen werden, wozu besonders Chlorwasserstoffgas oder Salzsäure in Frage kommen. So können z.B. der Zwischenstufe 21 bzw. 22 entsprechende Alkenyltriazene durch Protonierung in Alkenyldiazoniumionen überführt werden[85]).



Schema 4: Reaktion von Hexinyllithium mit p-Tosylazid und α-Naphthol[83].

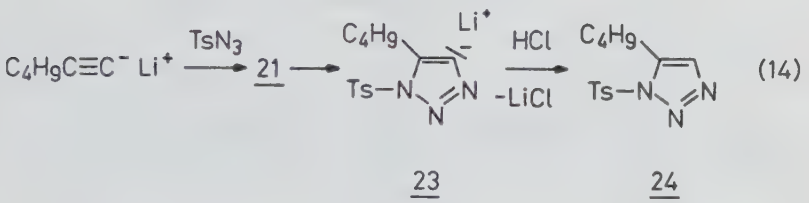


Schema 5: Reaktion von 2-Phenylethinylnatrium mit p-Tosylazid und Wasser[84].

Die Untersuchung der Umsetzung von Hexinyllithium mit p-Tosylazid zeigte, daß eine sichtbare Reaktion erst oberhalb von -20°C stattfindet. Die Lösung nimmt eine gelbe Farbe an, die bei -10°C recht intensiv ist, aber bei weiterem Erwärmen zunehmend in Braun übergeht, wobei mehr oder weniger intensiv Stickstoff freigesetzt wird.

Ferner stellte sich heraus, daß die qualitative Produktzusammensetzung kaum davon abhängig ist, ob die oben beschriebene gelbe Lösung mit Salzsäure hydrolysiert wird oder ob sie zunächst mit trockenem HCl-Gas behandelt und anschließend hydrolysiert wird. In beiden Fällen verläuft die Reaktion sehr uneinheitlich.

Wird die aus Hexinyllithium und p-Tosylazid erhaltene gelbe Lösung mit Salzsäure behandelt, so führt die Hauptreaktion über die Zwischenstufen 21 und 23 zum 1-p-Tosyl-5-butyl-1,2,3-triazol 24, das in etwa 12% Ausbeute entsteht und größtenteils kristallin anfällt (Gleichung (14)).

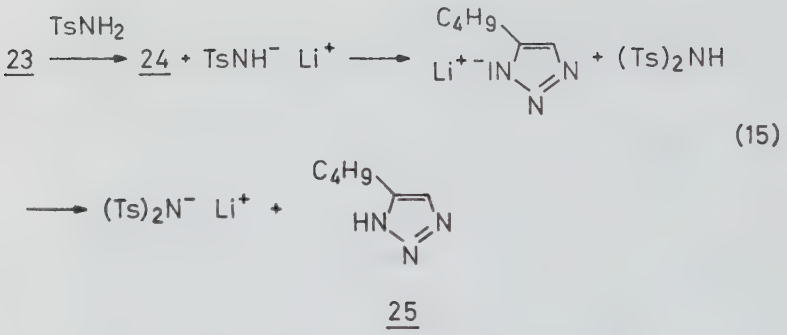


(14)

23 24

Die Aufklärung der übrigen Reaktionsprodukte durch GC-MS liefert als weiteres Hauptprodukt das 1-H-5-Butyl-1,2,3-triazol (25), das vermutlich aus der Zwischenstufe 23 mit p-Tosylamid gemäß Gleichung (15) entsteht, da auch Di-p-tosylamid unter den Reaktionsprodukten gefunden wird.

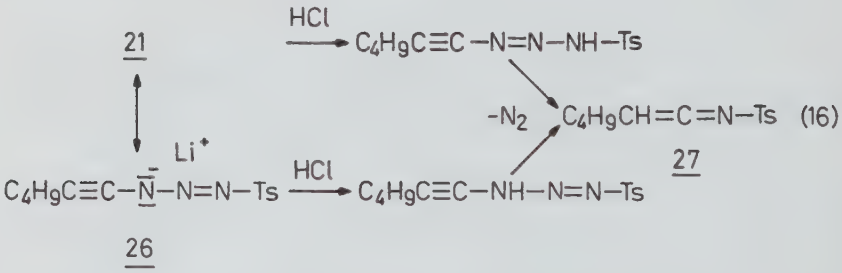
Ob die Herkunft des p-Tosylamids, das ebenfalls zu den Hauptprodukten gehört, der in Gleichung (7) formulierte Prozeß ist, ist unsicher, da es für diesen keinen eindeutigen Beweis gibt.



(15)

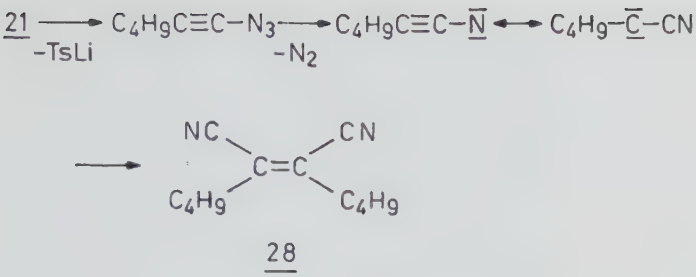
25

Ein weiteres Hauptprodukt ist Butylketen-N-p-tosylimid (27). Es läßt sich leicht als aus 21 durch Protonierung und N_2-Eliminierung hervorgehendes Folgeprodukt ableiten (Gleichung (16)), wobei keine Rolle spielt, welches Stickstoffatom protoniert wird.



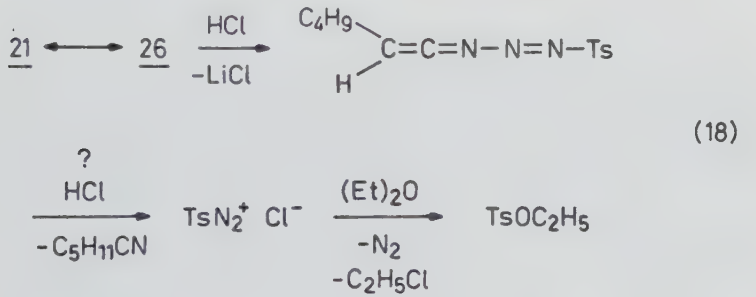
(16)

Das Produkt 28 weist darauf hin, daß das instabile 1-Azidohexin-1 eines der Folgeprodukte von 21 ist[86]). Die Stickstoffabspaltung aus 1-Azidohexin-1 führt zu Hexinylnitren, das jedoch unbeständig ist und in Butyl-cyano-carben übergeht[64,84]), aus welchem durch Dimerisierung 5-Decen-5,6-dicarbonsäuredinitril (28) hervorgeht (Gleichung (17)). Die Stereochemie von 28 wurde nicht untersucht. Das in Gleichung (17) im ersten Schritt freiwerdende p-Toluolsulfinat ist in großer Menge nachweisbar.



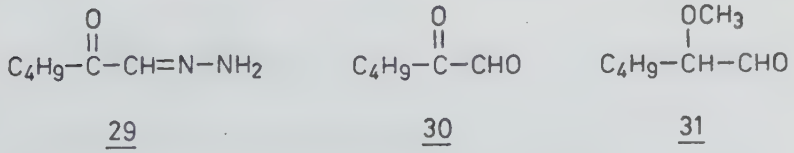
(17)

In relativ großer Menge entsteht auch p-Toluolsulfonsäureethylester, dessen Herkunft möglicherweise in der Reaktion eines intermediär auftretenden p-Tosyldiazoniumions mit dem Lösungsmittel zu suchen ist (Gleichung (18)). Capronsäurenitril wurde jedoch nicht gefunden.

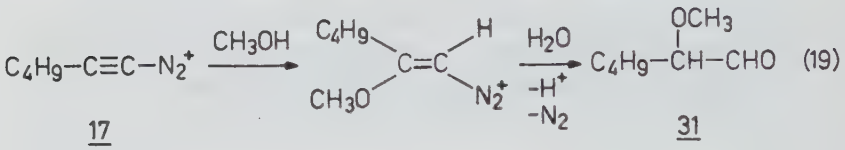


(18)

In deutlicher Menge entstehen auch 2-Oxo-hexanalhydrazon 29 und 2-Oxo-hexanal 30, ihre Herkunft ist allerdings unklar.



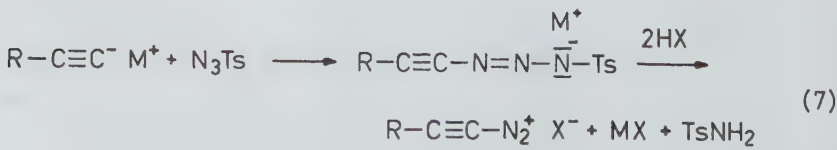
Die Aufklärung der übrigen Produkte anhand ihres Massenspektrums ist zu unsicher, um Schlüsse daraus zu ziehen. Lediglich die Anwesenheit von Hexanal und in kleiner Menge 2-Methoxyhexanal (31) ist einigermaßen sicher. 31 ist damit das einzige Produkt, das als Folgeprodukt eines 1-Hexinyldiazoniumions (17) interpretiert werden kann, indem durch Addition von Methanol an 17 ein Alkenyldiazoniumion entsteht, dessen hydrolytische Zersetzung nach dem S_N1-Mechanismus zu 31 führt (Gleichung (19)).



(19)

Negativ verlief der Versuch, die oben beschriebenen Reaktionen von 21 durch die Wahl einer tieferen Reaktionstemperatur (-40°C) zugunsten der Synthese von 17 zurückzudrängen. Die Produkte waren die gleichen, nur der Anteil an nicht umgesetztem p-Tosylazid war erheblich größer.

Wird die Reaktionslösung von Hexinyllithium und p-Tosylazid zunächst mit Chlorwasserstoffgas behandelt und erst anschließend hydrolysiert, so entstehen als Hauptprodukte 24, 25, 29 und 30, zugleich ist die Menge von nicht umgesetztem p-Tosylazid sehr groß. Neue Produkte treten nicht auf.



(7)

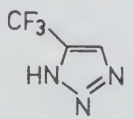
M = Li, Na; X = Cl

Insgesamt gibt es also keinen sicheren Hinweis dafür, daß Gleichung (7) realisiert werden konnte. Zwar ist 31 eines der nach Gleichung (7) zu erwartenden Produkte, doch fehlen die durch Chlorwasserstoff- bzw. Wasseraddition in Analogie zu Gleichung (19) gebildeten Produkte 2-Chlorhexanal und 2-Oxohexanol-1, auch Capronsäure fehlt völlig.

2. Umsetzung von Trifluorpropinyllithium mit p-Tosylazid

p-Tosylazid reagiert mit Trifluorpropinyllithium in Ether schon bei -60°C. Beim Zutropfen des Azids färbt sich die Lösung für einige Sekunden orange, dann wird sie hellgelb. Diese hellgelbe Lösung ist bis -10°C einigermaßen stabil, dann wird sie immer dunkler und entwickelt ab etwa +5°C kräftig Stickstoff.

Die bei -60°C beständige hellgelbe Lösung wurde entweder mit Chlorwasserstoffgas und anschließend mit Wasser oder direkt mit Salzsäure umgesetzt. Die Auswertung dieser Versuche durch GC-MS ergab, daß kaum Produkte vorhanden waren, die die Trifluormethylgruppe enthielten. Das einzige gesicherte Produkt ist 1-H-5-trifluormethyl-1,2,3-triazol (32), dessen Entstehung analog der von 25 nach Gleichung (15) anzunehmen ist.

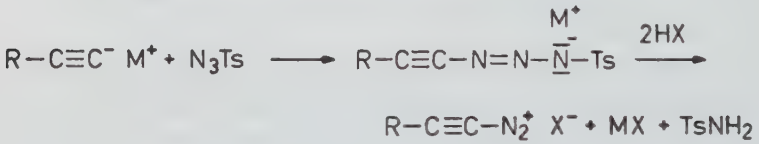


32

Ferner ist die Anwesenheit von 3,3,3-Trifluorpropanal sehr wahrscheinlich. p-Tosylamid tritt in großer Menge auf, daneben auch relativ viel p-Toluolsulfonsäureethylester. Aus

dem Trifluorpropinyllithium ist offensichtlich größtenteils das flüchtige Trifluorpropin zurückgebildet worden.

In der Erwartung, daß die Reaktion zwischen Trifluorpropinyllithium und p-Tosylazid analog der von Hexinyllithium verläuft, schien es denkbar, daß die kurzfristig auftretende orange Farbe einem linearen Primäraddukt entsprechend 21 zuzuordnen war, welches unter Ringschluß in das farblose Triazolderivat überging. Daher wurden mehrere Versuche durchgeführt, solche orangen Lösungen vor ihrer Entfärbung durch schnelle Zugabe von etherischer HCl-Lösung abzufangen. Auch dann konnten jedoch keine anderen Produkte als die oben beschriebenen gefunden werden. Es gibt somit keinerlei Hinweis, daß entsprechend Gleichung (7) ein 3,3,3-Trifluorpropinyldiazoniumion gebildet wurde.



(7)

M = Li, Na; X = Cl

3. Umsetzung von Hexinyllithium mit N_2O

Die Reaktivität von N_2O als 1,3-Dipol gegenüber Alkinen ist geringer als die der Azidogruppe und bei Raumtemperatur vernachlässigbar. Erst bei sehr hohen Temperaturen und Drucken entsteht z.B. mit Hexin-1 ein instabiles 1,2,3-Oxadiazol, das vermutlich über das entsprechende offenkettige Diazoketon weiterreagiert[87]). Da nucleophiler wie elektrophiler Charakter des N_2O sehr gering sind, reagiert es nicht mit Grignardverbindungen, wohl aber

mit Aryl- und Alkyllithiumverbindungen[82]). Es entstehen zunächst Diazotate, die vielfältige Folgereaktionen eingehen[87,88]). Die Umsetzung von N_2O mit Cyclopentadienyllithium und 2-Phenylethinylnatrium führte jedoch nicht zu stickstoffhaltigen Produkten[82]).

Gegenüber Hexinyllithium zeigte N_2O eine ebenso geringe Reaktionsneigung, wie sie beim 2-Phenylethinylnatrium[82]) beobachtet wurde. Eine halbstündige N_2O-Einleitung in eine etherische Hexinyllithiumsuspension führte bei $-30^{\circ}C$ zu keinerlei Reaktion, die Hydrolyse ergab allein Hexin-1. Bei $+20^{\circ}C$ mußte die N_2O-Einwirkung mindestens anderthalb Stunden andauern, damit andere Produkte als Hexin-1 gaschromatographisch erfaßbar wurden. Da alle Produkte nur in sehr kleinen Mengen entstanden, konnten Versuche zur Produktaufklärung durch GC-MS keinen konkreten Anhaltspunkt über den Reaktionsablauf liefern. Saure Produkte wurden überhaupt nicht gebildet. Der in Gleichung (8) formulierte Prozeß dürfte daher jedenfalls auszuschließen sein.

$$R{-}C{\equiv}C^{-}\,M^{+} + N_2O \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}N{=}N{-}O^{-}\,M^{+}$$

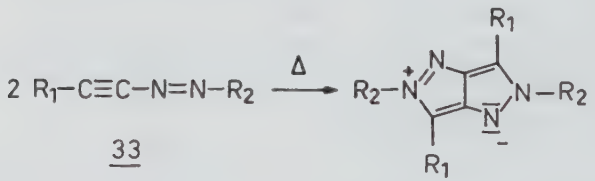
$$\xrightarrow{2HX} R{-}C{\equiv}C{-}N_2^{+}\,X^{-} + MX + H_2O \qquad (8)$$

$M = Li,\ Na;\ X = Cl$

VI Versuche zur Synthese von p-Tosylazoalkinen und zu ihrer Umwandlung in 1-Alkinyldiazoniumionen

1. Allgemeines

Aromatisch substituierte Azoalkine der Struktur 33 sind seit einiger Zeit als thermisch bemerkenswert stabile Verbindungen bekannt[7,58,59]. Ihre Synthese erfolgt durch Umsetzung von Silberalkiniden mit aromatischen Diazoniumhalogeniden. Bei längerem Sieden in Cyclohexan dimerisieren sie zu 1,2,4,5-Tetraazapentalenen (34)[7,89,90] (Gleichung (20)).



(20)

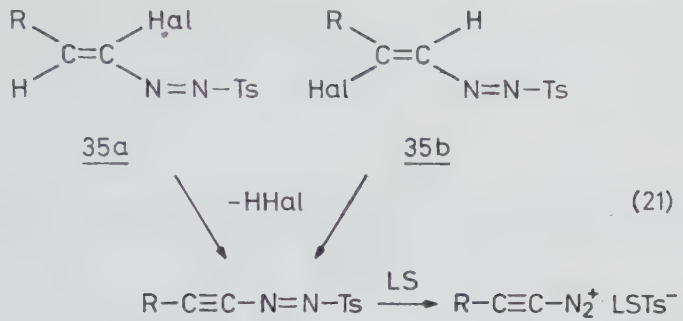
33 34

R_1 = C_6H_5, p-NO_2-C_6H_4, p-Br-C_6H_4, p-CH_3-C_6H_4

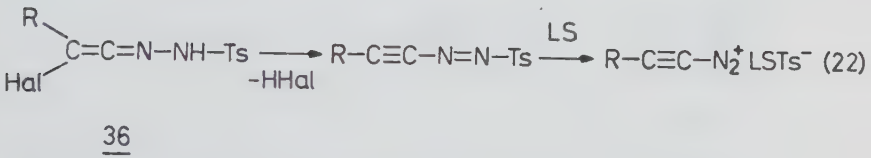
R_2 = p-$NO_2C_6H_4$, p-Cl-C_6H_4, p-Br-C_6H_4

Es ist daher zu untersuchen, ob auch p-Tosylazoalkine in Lösung oder in Substanz relativ beständige Verbindungen sind. Zu ihrer Synthese kommen zwei Reaktionen in Betracht:

a) die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus halogensubstituierten p-Tosylazoalkenen der Struktur 35a oder 35b (Gleichung (21));



b) Die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus halogensubstituierten Keten-p-tosylhydrazonen (36) nach Gleichung (22).



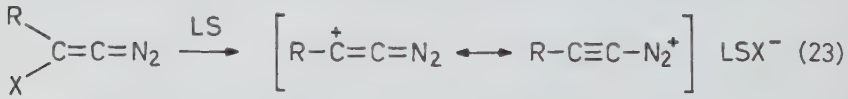
36

Von den Verbindungstypen 35a, 35b und 36 sind bisher nur solche der Form 35b durch Bott bekannt geworden[50], insbesondere das 2-Brom-3,3-dimethyl-1-p-tosylazobuten (35b, R = t-C_4H_9, Hal = Br) und das 2-Chlor-3,3-dimethyl-1-p-tosylazobuten (35b, R = t-C_4H_9, Hal = Cl). Darüber, daß aus diesen beiden Verbindungen Halogenwasserstoff eliminiert werden kann, wurde jedoch nichts berichtet.

Ketenhydrazone waren bis vor wenigen Jahren unbekannt[91], vor kurzem synthetisierte N,N-disubstituierte Vertreter dieses Typs sind instabil[92]. Verbindungen der Form 36 gibt es ebenfalls bisher nicht. Möglicherweise können N-monosubstituierte Ketenhydrazone als Tautomere von Azoalkenen gar nicht existieren[93].

Das Hauptinteresse gilt daher Verbindungen der Form 35a, an denen verschiedene Methoden zur Halogenwasserstoffabspaltung untersucht werden. Daneben werden einige Versuche zur Synthese von Verbindungen der Struktur 36 unternommen.

Theoretisch sollten 1-Alkinyldiazoniumionen auch aus Diazoalkenen der Struktur 37 zugänglich sein (Gleichung (23)). Diazoalkene sind jedoch unbekannt bzw. kommen nur als instabile Zwischenstufen vor[18,94]; halogen- oder p-tosylsubstituierte Diazoalkene sind daher mit Sicherheit keine stabilen Verbindungen. Versuche zu ihrer Synthese werden nicht unternommen.

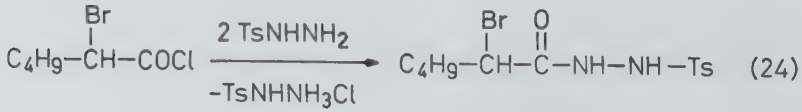


37 13b 13a

X = Hal, Ts

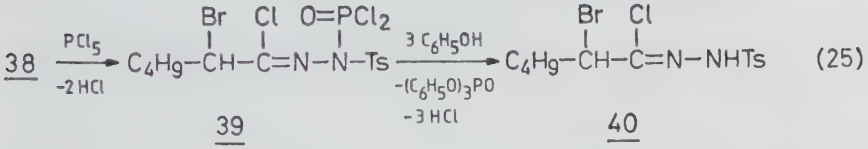
2. Versuche zur Synthese von 1-Chlor-1-p-tosylazohexen-1 (41) und zur Chlorwasserstoffeliminierung aus 41

Zur Synthese von 1-Chlor-1-p-tosylazohexen-1 (41) geht man von 2-Brom-capronsäure-p-tosylhydrazid (38) aus, das nach Gleichung (24) aus 2-Brom-capronsäurechlorid[95] und p-Tosylhydrazid hergestellt werden kann.



38

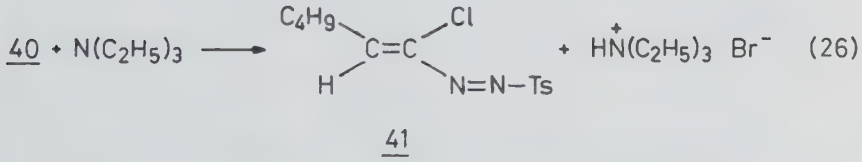
Die Verbindung 38 reagiert mit PCl_5 zu 39, das mit Wasser oder besser mit Phenol[96,97]) zu 4-Brom-3-chlor-1,2-diaza-2-octenyl-p-tolylsulfon (40) gemäß Gleichung (25) umgesetzt werden kann.



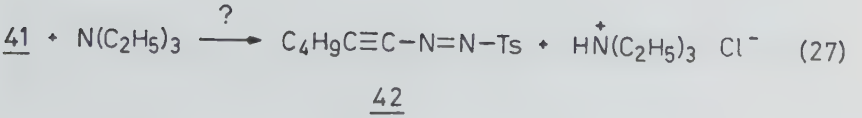
(25)

40 läßt sich vom Phosphorsäuretriphenylester durch Kristallisation abtrennen und stellt die Ausgangsverbindung zur Synthese von 41 dar.

Bei der Umsetzung von 40 mit Triethylamin (Gleichung (26)) findet man allerdings, daß das zitronengelbe Azoalken 41 nicht stabil ist, sondern sich in etherischer Lösung innerhalb einer halben Minute zu schwach bräunlichen Produkten zersetzt. Seine Entstehung läßt sich aber aus dem nach Gleichung (26) anfallenden Triethylammoniumbromid schließen. Führt man die Reaktion bei -70°C durch, bleibt die Lösung einige Zeit gelb, sie entfärbt sich aber beim Er-



(26)



(27)

wärmen auf -30°C. Die Instabilität von 41 steht damit in krassem Gegensatz zur Stabilität von 35b (R = t-C_4H_9, Hal = Cl), das bis 70°C beständig ist[50]).

Setzt man 40 nicht mit einem, sondern mit zwei Mol Triethylamin um, um die Reaktion entsprechend Gleichung (27) unter Bildung von 1-p-Tosylazohexin-1 (42) weiterzuführen, wird die Lösung braun und zersetzt sich zu einer Vielzahl von Produkten, von denen keines identifiziert werden konnte. Das eingesetzte Triethylamin wurde nachher ausschließlich in Form eines Gemisches seines Hydrobromides und Hydrochlorides wiedergefunden. Das Chlorid- und das Bromidion wurden nach den üblichen Methoden chemisch nachgewiesen. Die Gesamtmenge der Ammoniumsalze betrug 65% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Es wird daher angenommen, daß die Reaktion von 40 mit der doppeltmolaren Menge Triethylamin zwar nach Gleichung (26) und -weniger vollständig- nach Gleichung (27) abläuft, daß aber das Azoalkin 42 sich in unbekannter Art und Weise sofort wieder zersetzt. Für ein Dimeres entsprechend dem Produkt 34 gab es keine Hinweise.

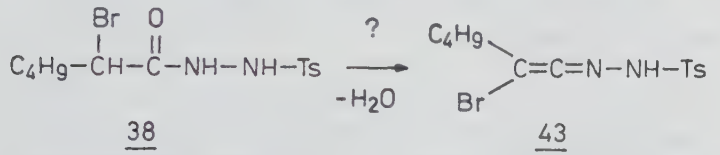
Ohne konkretes Ergebnis blieb auch der Versuch, 40 bei -60°C in Dichlormethan mit einem Überschuß $AlCl_3$ nach Gleichung (28) umzusetzen. Die farblose Lösung von 40 blieb unverändert farblos, es gab keinen Hinweis, daß die farbigen Zwischenstufen 41 bzw. 42 durchlaufen wurden.

$$\underline{40} \xrightarrow[-HAlCl_3Br]{AlCl_3} \underline{41} \xrightarrow[-HAlCl_4]{AlCl_3} \underline{42} \xrightarrow{AlCl_3} C_4H_9C{\equiv}C{-}N_2^+\ AlCl_3Ts^- \qquad (28)$$

Ebenso wird eine bei -70°C mit Triethylamin gewonnene Lösung von 41 in Ether durch $AlCl_3$ spontan entfärbt.

3. Versuche zur Darstellung von Brom-butylketen-p-tosylhydrazon (43)

Die Versuche zur Darstellung von 43 wurden in der Form durchgeführt, daß das Hydrazid 38 mit wasserentziehenden Mitteln behandelt wurde (Gleichung (29)).



(29)

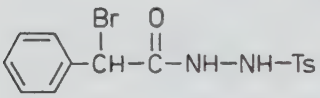
Säureamide mit α-ständigem Wasserstoff können mit P_2O_5 in Gegenwart von Pyridin in Ketenimine überführt werden[98]). Im vorliegenden Fall dürfen jedoch keine Basen eingesetzt werden, da α-Halogencarbonylhydrazide von ihnen zersetzt werden[99]).

Alle Versuche zur Synthese von 43 durch Umsetzung von 38 mit P_2O_5 blieben erfolglos. In Dichlormethan tritt bei Raumtemperatur überhaupt keine Reaktion ein; bei mehrstündigem Sieden in Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff oder Toluol wird die Lösung je nach der Temperatur braun bis schwarz. Neben unverändertem 38 findet man nur Polymere. Das Gleiche ist beim Erwärmen von 38 mit P_2O_5 ohne Lösungsmittel im Vakuum der Fall. Mit Dicyclohexylcarbodiimid bilden sich beim Sieden in Ether ebenfalls nur Polymere.

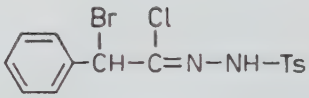
Ketenimine sind auch aus α-Halogenimidhalogeniden durch Umsetzung mit Natriumjodid zugänglich[100]). Zur Synthese von 43 müßte demnach anstelle von 40 ein 4,4-Dihalogen-3-chlor-1,2-diaza-2-octenyl-p-tolylsulfon synthetisiert werden. Diese Reaktion wird schon wegen der Unbeständigkeit der erforderlichen Ausgangsverbindungen nicht verfolgt.

4. Synthese von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) und Versuche zur Chlorwasserstoffeliminierung aus 46

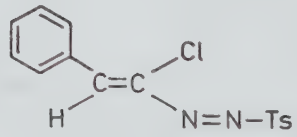
Die Synthese von 46 geht von Brom-phenylessigsäure-p-tosylhydrazid (44) aus, das analog zu Gleichung (24) aus Bromphenylacetylchlorid[95]) und p-Tosylhydrazid zugänglich ist. Mit PCl_5 und Phenol entsteht analog zu Gleichung (25) das gut kristallisierende 4-Brom-3-chlor-4-phenyl-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolylsulfon (45).



44



45



46

Aus 45 läßt sich durch Umsetzung mit der equimolaren Menge Triethylamin das orangegelbe, bei Raumtemperatur stabile 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit 90% Ausbeute in kristalliner Form gewinnen. 46 wird durch sein ^{1}H-NMR-, IR- und Massenspektrum identifiziert. 46 zersetzt sich erst bei mehrwöchigem Stehen, der Kontakt mit Glasflächen fördert die Zersetzung. Der Übergang vom farblosen 45 zu 46 erfolgt sehr leicht: schon in Gegenwart von Kieselgel, Florisil oder Wasser tritt die intensiv orangegelbe Farbe

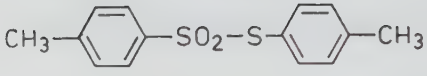
von 46 auf. Wasser und Methanol addieren sich langsam an das Azoalkenylsystem von 46 in 1,4-Stellung zu 47 bzw. 48, bei der Reaktion mit Wasser wird Chlorwasserstoff freigesetzt.

47

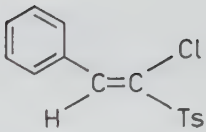
48

Auch 46 ist sehr empfindlich gegen Basen. Die Versuche zur Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 46 mit Triethylamin verliefen ebenso uneinheitlich wie bei 41. 46 reagierte mit Triethylamin unter Bildung von bräunlichem Niederschlag; im Unterschied zu 41 wurde es aber bei -30°C kaum noch angegriffen. Der bräunliche Niederschlag zeigte im IR-Spektrum bei manchen Versuchen, aber nicht immer, eine schwache Bande bei 2110 cm^{-1} und eine stärkere bei 2260 cm^{-1}. Die erste stimmt in ihrer Lage mit der von Diazoacetophenon überein, das eventuell aus 47 entstanden sein könnte[101]). Die Bande bei 2260 cm^{-1} konnte keiner Struktur zugeordnet werden. Bei Reinigungsversuchen durch SC verschwand sie. Ihre Lage stimmt nicht mit der der Alkinschwingung von stabilen Azoalkinen überein, die bei etwa 2160 - 2165 cm^{-1} liegt[7]).

Ein DC der Reaktionsprodukte von 46 mit Triethylamin zeigt mindestens zehn verschiedene Produkte. Nach säulenchromatographischer Auftrennung konnten lediglich p-Tosylamid, p-Tosylchlorid, p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester (49) und wahrscheinlich Di-p-tosylamid und 1-Chlor-2-phenylethenyl-p-tolylsulfon (50) durch ihr Massenspektrum nachgewiesen werden. 49 ist als Zersetzungsprodukt von p-Toluolsulfinsäure bekannt[102]) (vgl. Gleichung (36)).

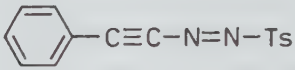


49



50

Daß mit Triethylamin Chlorwasserstoff aus 46 eliminiert wird, ließ sich dadurch zeigen, daß aus dem Reaktionsgemisch reines Triethylammoniumchlorid in 93% der theoretisch zu erwartenden Menge mit Wasser extrahiert werden konnte. Analog zu der Reaktion von 41 kann daher vermutet werden, daß 2-Phenyl-1-p-tosylazoacetylen (51) zwar primär gebildet wird, aber sich sofort weiter zersetzt, wobei die Abspaltung des p-Tosylrestes eine große Rolle spielt.



51

Für ein Dimeres von 51 mit der Struktur 34 (R_1 = C_6H_5, R_2 = Ts) gab es keinen Hinweis. Erfolglos blieben auch Versuche, das eventuell intermediär gebildete Alkin 51 durch Cycloaddition mit Cyclopentadien oder Tetraphenylcyclopentadienon abzufangen. Es wurden keine Cycloadditionsprodukte gebildet.

Neben Triethylamin wurde auch die Verwendbarkeit anderer Basen für die Umwandlung von 46 in 51 untersucht.

Ethyldicyclohexylamin unterscheidet sich in seiner Reaktionsweise gegenüber 46 nicht von Triethylamin. Das Gleiche gilt für Butyllithium. Chlorwasserstoff wird zwar aus

46 abgespalten, aber eine Alkinschwingung wird im IR-Spektrum niemals beobachtet.

1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-5 (= DBU) eliminiert nicht Chlorwasserstoff aus 46, sondern bildet mit 46 sofort quantitativ einen rotbraunen Niederschlag. Offenbar liegt hier einer der wenigen Fälle vor, in denen DBU als 1,3-Dipol unter Cycloaddition reagiert[103]). Das vorliegende Produkt wurde aber nicht näher untersucht.

Methyllithium reagiert mit 46 anders als die bisher genannten Basen. Lithiumchlorid fällt aus und die Lösung nimmt eine tiefviolette Farbe an, die oberhalb von 0°C nach wenigen Minuten in rotbraun übergeht, aber unter -30°C beständig ist. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, in der violetten Lösung das Azoalkin 51 nachzuweisen. Ein bei etwa -20°C aufgenommenes IR-Spektrum der etherischen Lösung zeigte im Alkinbereich relativ schwache Schwingungen bei etwa 2155, 2190 und 2270 cm^{-1}, die aber nicht eindeutig interpretiert werden konnten (Abbildung 3).

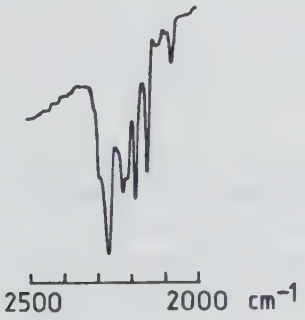


Abbildung 3: IR-Spektrum der Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit Methyllithium in Ether bei 0°C, aufgenommen bei -20°C.

Aus der Reaktion von 51 mit Wasser ist das Produkt 47 zu erwarten, diese Reaktion verläuft aber sehr uneinheitlich. Ein IR-Spektrum zeigt die C=O- und die N-H-Schwingung nur in sehr geringer Intensität, 47 konnte nicht nachgewiesen werden.

Da die Reaktion von 46 mit Methyllithium nur in Ether in der beschriebenen Weise abläuft, ist der Zusatz von Lewissäuren zur Erzeugung von Diazoniumsalzen nach Gleichung (21) problematisch. Gibt man $AlCl_3$ oder $SbCl_5$ als Etherat zu, fällt rotschwarzes Harz aus, mit α-Naphthol wird keine Farbrektion beobachtet.

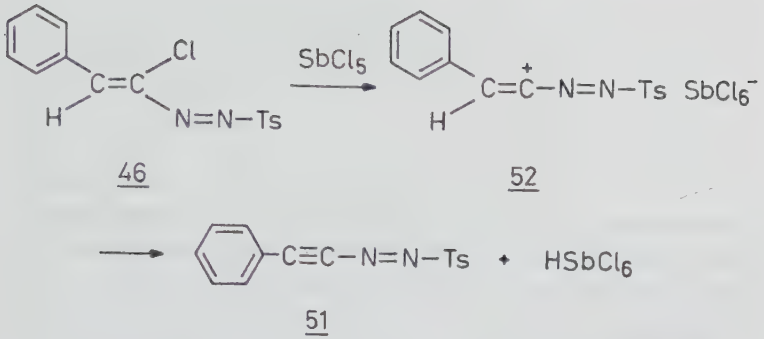
Cyclopentadien bleibt in der violetten Lösung unverändert, eine Cycloaddition findet nicht statt.

Die vorliegenden Ergebnisse konnten nicht aufklären, in welcher Weise Methyllithium mit 46 reagiert. Daß in der violetten Lösung 51 vorlag, konnte nicht eindeutig bewiesen werden.

5. Umsetzungen von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit Antimonpentachlorid

Da 46 mit Basen nicht zu einem einheitlichen Produkt umgesetzt werden konnte, sollte versucht werden, ob Lewissäuren wie $SbCl_5$ in der Lage sind, ein Chloridanion aus 46 zu abstrahieren. Das entstehende Kation 52 sollte dann unter Abspaltung eines Protons zu 51 weiterreagieren (Gleichung (30)).

Der Übergang von 46 nach 52 sollte relativ leicht möglich sein, da das Alkenylkation 52 durch den +M-Effekt des benachbarten Stickstoffatoms der Azogruppe stabilisiert wird. Die Wirkung des Stickstoffatoms ist vergleichbar mit der

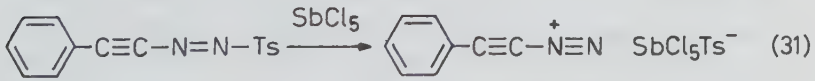


46 52 (30)

51

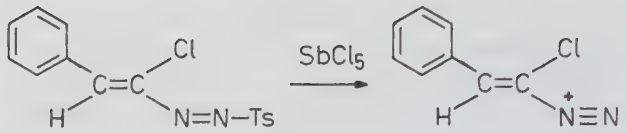
eines Aminosubstituenten, der ebenfalls Alkenylkationen stabilisiert[104]), sie wird allerdings durch den -M-Effekt der Sulfonylgruppe vermindert[105]). Als Lewissäure wird $SbCl_5$ bevorzugt, weil nach den Ergebnissen von Bott[50]) Alkenyldiazoniumhexachloroantimonate besonders stabile und gut kristallisierende Salze sind.

Die Umsetzung nach Gleichung (30) hätte den weiteren Vorteil, daß das entstehende Azoalkin 51 nicht stabil sein muß, sondern mit weiterem $SbCl_5$ nach Gleichung (31) sofort weiter zum 2-Phenylethinyldiazoniumsalz 53 umgesetzt werden kann.



51 53 (31)

Sollte die Chlorwasserstoffeliminierung aus 46 nach Gleichung (30) nicht gelingen, ist die Entstehung des 1-Chlor-2-phenylethenyldiazoniumsalzes 54 nach Gleichung (32) zu erwarten.



(32)

46 54

Die Umsetzungen von 46 mit $SbCl_5$ wurden in Dichlormethan wegen seines niedrigen Schmelzpunktes durchgeführt; in 1,2-Dichlorethan verliefen sie in identischer Weise.

$SbCl_5$ reagierte mit 46 bei -30°C unter Bildung einer olivgrünen Lösung, die bis etwa -15°C stabil war und bei höheren Temperaturen langsam Stickstoff freisetzte und eine gelbbraune Farbe annahm. Mit Tetrachlorkohlenstoff konnte bei -30°C ein olivgrüner Niederschlag ausgefällt werden. Es war jedoch nicht möglich, den Niederschlag ohne Zersetzung von der Lösung abzutrennen; das Absaugen über eine vorgekühlte Nutsche unter Stickstoff lieferte ein nur im ersten Moment olivgrünes festes Produkt, das sich sofort in ein schwarzes Harz verwandelte. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Harzes zeigte die Signale des p-Tosylrestes (AA'BB'-Muster eines p-disubstituierten Aromaten und CH_3-Gruppe bei etwa δ=2,4 ppm) nur noch schwach, während das Spektrum der in Lösung gebliebenen Produkte nur die genannten Signale des p-Tosylrestes aufwies. Die säulenchromatographische Aufarbeitung dieser Lösung ergab p-Tosylchlorid zu 71% der theoretisch zu erwartenden Menge. Es kann daher geschlossen werden, daß das ausgefällte olivgrüne Salz die p-Tosylgruppe kaum noch enthielt, und zwar weder im Kation noch im Anion. Das Anion des olivgrünen Salzes kann daher zum größten Teil nur das Hexachloroantimonat-ion gewesen sein, das aber nur nach Gleichung (30) entstanden sein kann. Wenn sich aber der in Gleichung (30) formulierte Prozeß abgespielt hat, muß das Kation des oliv-

grünen Salzes im Wesentlichen das Phenylethinyldiazoniumion 53 gewesen sein, das also in dem Niederschlag vorwiegend als Hexachloroantimonat vorgelegen hat.

Um das Kation 53 auf spektroskopischem Wege nachzuweisen, kamen die ^{13}C-NMR- und die IR-Spektroskopie in Frage. Die erstere lieferte keinen Anhaltspunkt für acetylenische Kohlenstoffatome, da eine Reaktionslösung in der erforderlichen Konzentration von etwa 0,5 Mol/l nicht hergestellt werden konnte, sondern bei der Umsetzung auch bei tieferen Temperaturen kräftig Stickstoff entwickelte. Die Messungen der resultierenden Lösungen bei -60°C und bei -30°C ergaben im interessierenden Bereich keine deutlich vom Rauschen unterscheidbaren Signale.

Die IR-spektroskopische Untersuchung konnte nur in improvisierter Form durchgeführt werden, da keine geeignete Küvette für Tieftemperatur-IR-Messungen zur Verfügung stand. Die bei etwa -20°C aufgenommenen IR-Spektren wiesen daher keine intensiven Banden zwischen 2000 und 2500 cm^{-1} auf; in den zahlreichen durchgeführten Versuchen konnte jedoch immer wieder eine der Diazoniumgruppe zuzuordnende Valenzschwingung bei 2295 cm^{-1} beobachtet werden. Darüberhinaus wurden meistens schwächere Schwingungen bei 2150 und 2255 cm^{-1} beobachtet (Abbildung 4), die für eine Alkinvalenzschwingung in Frage kamen. Sie waren jedoch zu schwach, um das Vorhandensein von 53 eindeutig zu beweisen.

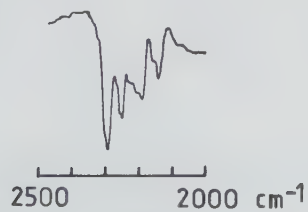
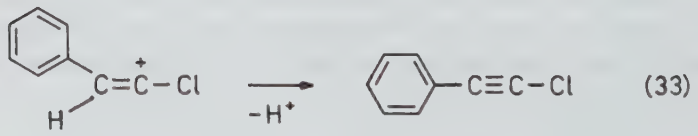


Abbildung 4: IR-Spektrum der Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit 2 Mol $SbCl_5$ bei -30°C in Dichlormethan, aufgenommen bei -20°C.

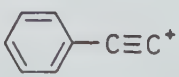
Die Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ führte bei Temperaturen unter -40°C nicht zu der beschriebenen olivgrünen Lösung, sondern hier wurde die Lösung zunächst orangerot, nach kurzer Zeit aber bräunlichgelb. Es zeigte sich weiter, daß dieselbe Umsetzung bei -70°C zu einer stabilen hellroten, in größerer Verdünnung orangeroten Lösung führte, die bereits beim Erwärmen auf -60°C Stickstoff entwickelte und eine bräunlichgelbe Farbe annahm.

Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, ist dieser Sachverhalt plausibel nur dadurch zu erklären, daß die Chlorwasserstoffeliminierung aus 46 mittels $SbCl_5$ erst oberhalb von -40°C wirksam mit der Ablösung des p-Tosylrestes konkurrieren kann, sodaß das bei -30°C stabile Salz 53 entsteht. Bei tieferer Temperatur löst die Lewissäure bevorzugt nur noch das Sulfinatanion ab und es entsteht das Salz 54. Dieses ist erwartungsgemäß weniger stabil als 53, da das bei der Stickstoffeliminierung entstehende Kation 55 nicht nur stabiler ist als das Kation 57, sondern auch leicht unter Abgabe eines Protons zum 1-Chlor-2-phenylacetylen 56 weiterreagieren kann (Gleichung (33)).



(33)

55 56



57

6. Umsetzungen von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit Antimonpentachlorid und Nucleophilen

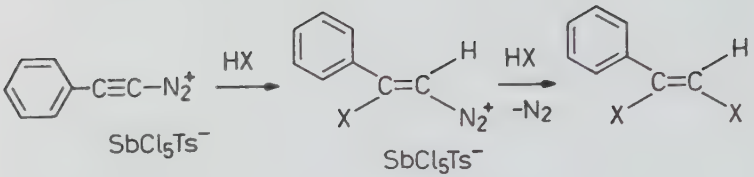
a) Methanol und Wasser

Nach Abschnitt 5 können aus der Reaktion zwischen 46 und $SbCl_5$ das 2-Phenylethinyldiazoniumsalz 53 und das 1-Chlor-2-phenylethenyldiazoniumsalz 54 hervorgehen. Die Lösungen dieser Salze wurden mit Gemischen von Wasser und Tetrahydrofuran, Wasser und Methanol sowie mit absolutem Methanol zersetzt und die Produkte untersucht.

Da die gaschromatographische Untersuchung der Produkte durch die Anwesenheit von $SbCl_5$ und dessen Hydrolyse- bzw. Methanolyseprodukte behindert wurde, mußten diese Verbindungen immer zuerst durch kurzes Ausschütteln mit Wasser oder verdünnter Salzsäure entfernt werden. Die meist durchgeführte Abtrennung von sauer reagierenden Produkten erfolgte mit verdünnter Natronlauge. Daß durch diese Prozeduren die Produktzusammensetzung beeinflußt wurde, mußte in Kauf genommen werden.

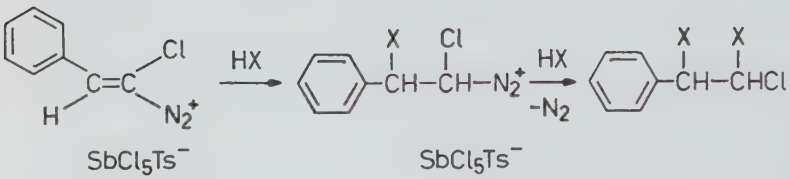
Der Angriff von Nucleophilen auf die Salze 53 und 54 kann im Prinzip entweder am β-Kohlenstoffatom beginnen und zu einer Addition führen (Gleichung (34a) und (34b)), wobei die weiteren Produkte sich aus den Diazoniumsalzen 58 bzw. 59 ableiten, oder er kann nach Eliminierung von Stickstoff an den Ionen 57 bzw. 55 erfolgen (Gleichung (35a) und (35b)). Dem Kation 55 steht außerdem noch die Eliminierung eines Protons zum 1-Chlor-2-phenylacetylen (56) zur Verfügung (Gleichung (33)).

Bei $-60^{\circ}C$ reagierte 46 mit zwei Mol $SbCl_5$ und anschließendem Zusatz von Methanol hauptsächlich zu den in Schema 6 (Seite 55) angegebenen Produkten.



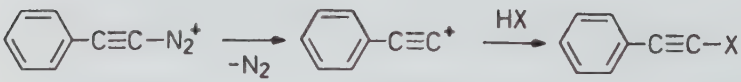
(34a)

53 58



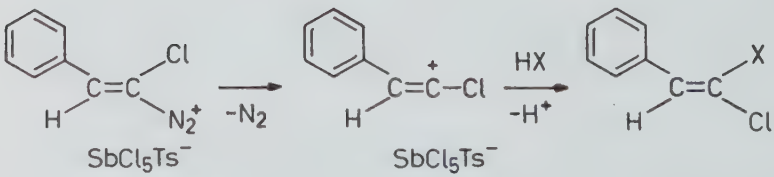
(34b)

54 59



(35a)

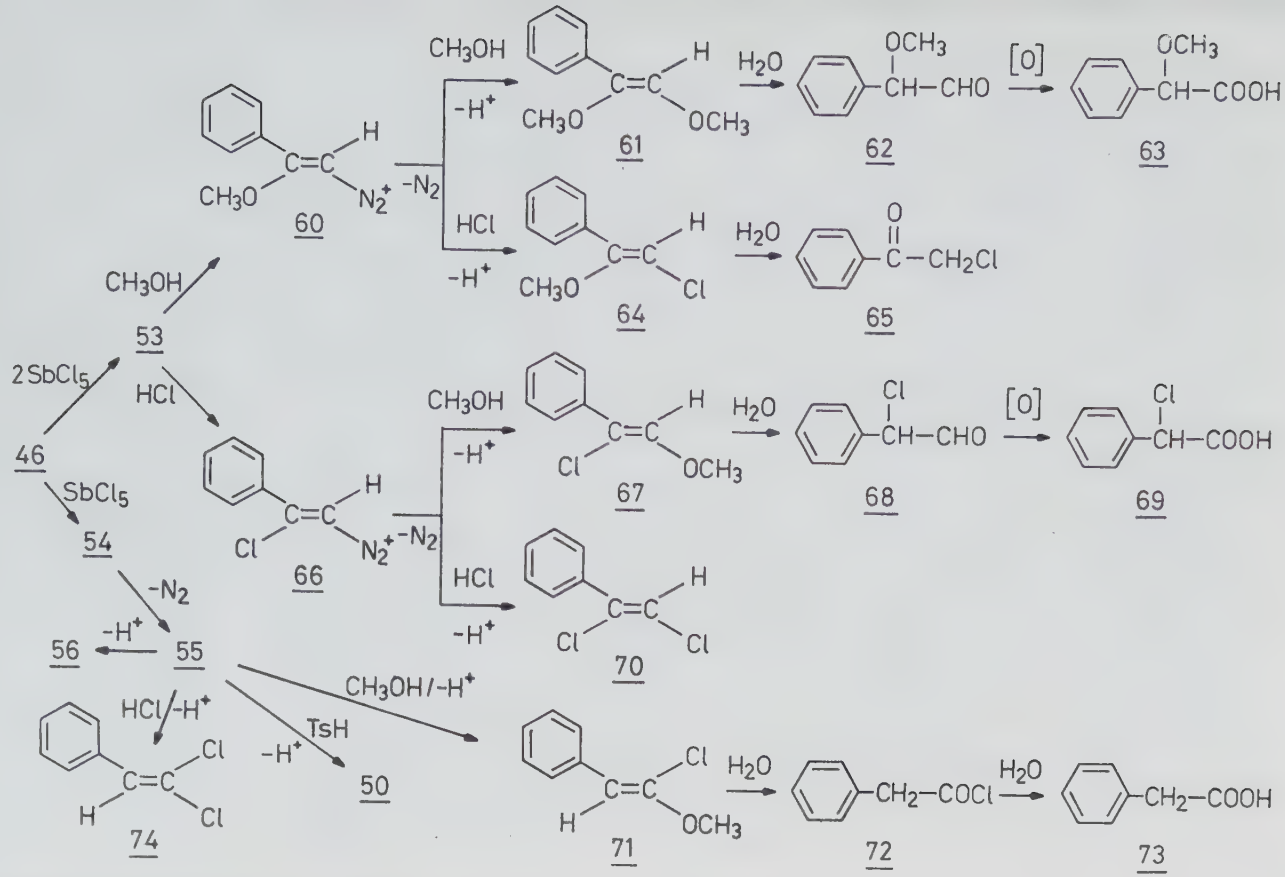
53 57



(35b)

54 55

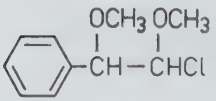
X = OH, OCH_3, Cl, Ts



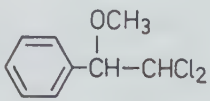
Schema 6: Produkte der Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ und Methanol, nach anschließender Hydrolyse

Die Alkenylether 61, 64, 67 und 71 konnten durch GC-MS nachgewiesen werden, wobei die Massenspektren von 64, 67 und 71 nicht einzeln zugeordnet wurden. Die Hydrolyse der Alkenylether verlief schnell und führte zu den (nicht nachgewiesenen) Aldehyden 62 und 68, zu Phenylacetylchlorid (72) und zu 2-Chlor-1-phenylethanon (65). 65 wurde durch GC-MS und Retentionszeitvergleich nachgewiesen. Phenylacetylchlorid (72) hydrolysiert unter den Reaktionsbedingungen fast vollständig zu Phenylessigsäure (73) (vgl. Seite 66), die ebenfalls (als Methylester) durch GC-MS und Retentionszeitvergleich identifiziert wurde. Die Aldehyde 62 und 68 sind unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und werden durch Antimon(V)verbindungen sofort zu Methoxy-phenylessigsäure (63) bzw. Chlor-phenylessigsäure (69) oxidiert, die als Methylester durch GC-MS und Retentionszeitvergleich (69 nur durch GC-MS) nachgewiesen wurden. 1-Chlor-2-phenylethenyl-p-tolylsulfon (50) und 1,1-Dichlor-2-phenylethen (74) wurden durch GC-MS, 1-Chlor-2-phenylacetylen (56) und 1,2-Dichlor-2-phenylethen (70) durch GC-MS und Retentionszeitvergleich identifiziert.

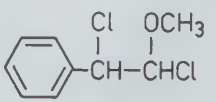
In Schema 6 werden alle Produkte durch Reaktionen hergeleitet, die entweder über eine Addition von Nucleophilen (Chlorwasserstoff, Methanol) an das Alkinyldiazoniumion 53, also nach Gleichung (34a), oder über eine Substitution des Kations 55 durch Nucleophile (Chlorwasserstoff, Methanol, p-Toluolsulfinsäure) bzw. Protoneneliminierung aus 55, also nach Gleichung (35b) und (33), verlaufen. Dies ist deswegen berechtigt, weil nach Gleichung (34b) und (35a) Produkte zu erwarten wären, die vollkommen fehlen. So



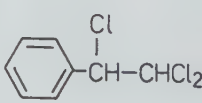
75



76



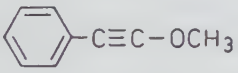
77



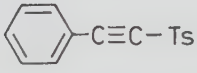
78

würde die Addition von Methanol bzw. Chlorwasserstoff an das Ion 54 zu den Produkten 75 bis 78 führen, keines davon ist nachweisbar. Es liegt daher näher, die beiden Säuren 63 und 69 als Folgeprodukte der Alkenylether 61 und 67 zu erklären, als sie als oxidierte Hydrolyseprodukte von 75 und 77 aufzufassen.

Phenylessigsäure (73) und 1-Chlor-2-phenylacetylen (56) werden sicher nicht nach Gleichung (35a) gebildet, weil die nach dieser Gleichung auch zu erwartenden Produkte 79 und 80 nicht nachzuweisen waren. Allerdings ist es keineswegs sicher, ob 79 und 80 unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.

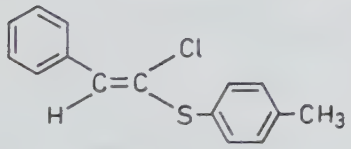


79

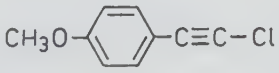


80

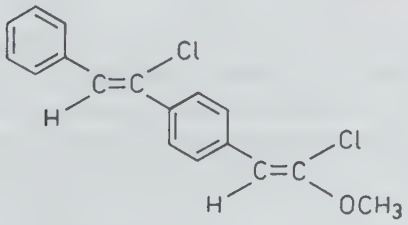
Neben den in Schema 6 angegebenen Produkten entstehen noch eine Reihe weiterer, deren Strukturzuordnung durch GC-MS erfolgte und deren Herkunft zum Teil unklar ist.



81

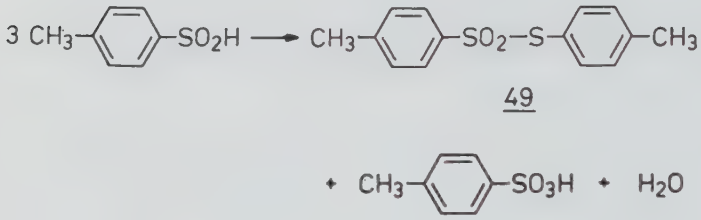


82



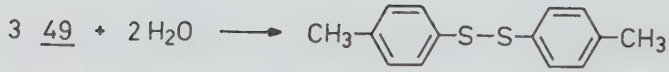
83

Die Herkunft des Thioethers 81 wird verständlich, wenn man die Unbeständigkeit der nach Gleichung (31) und (32) freigesetzten p-Toluolsulfinsäure berücksichtigt. Diese disproportioniert nach Gleichung (36) zu p-Toluolsulfonsäure, zu 49 und zu 84[102]); alle diese Verbindungen sind unter den Produkten nachweisbar. Der Angriff des Kations 55 an 49 oder 84 führt zum Produkt 81.

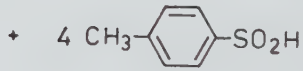


49

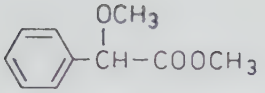
(36)



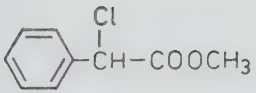
84



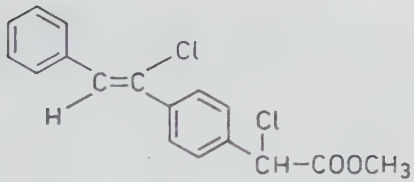
Die beiden in kleiner Menge durch GC-MS gefundenen Produkte 82 und 83 sind Hinweise dafür, daß die p-Stellung des Phenylrings von 54 dem Angriff von Nucleophilen wie Methanol oder das Ion 55 zugänglich ist. Unklar ist dagegen das Zustandekommen der Ester 85, 86 und 87, die erst nach dem Ausschütteln der Reaktionslösung mit Wasser gebildet werden. Da die Strukturzuordnung von 83 und 87 sich nur auf das Massenspektrum stützt, ist sie nicht völlig gesichert.



85

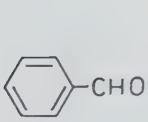


86

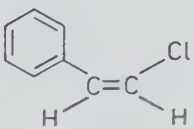


87

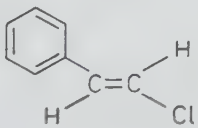
Weitere Produkte, deren Herkunft nicht aufgeklärt werden konnte, sind Benzonitril, Acetophenon, 2-Oxo-phenylacetonitril, Benzaldehyd 88 und 1-Chlor-2-phenylethen 89 (E und Z etwa 1:1).



88



89Z



89E

Schließlich tauchen auch chlorreiche Produkte der Masse 216 und 250 auf, die nur durch Reaktion der aus 60, 66 oder 54 entstehenden Kationen mit dem Lösungsmittel Dichlormethan erklärbar sind; eine Struktur wurde nicht zugeordnet.

Die Analyse der mit Base abgetrennten sauren Produkte der Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ und Methanol ergibt die in Tabelle 3 aufgeführten Carbonsäuren in den in der ersten Spalte angegebenen relativen Mengenverhältnissen. Mandelsäure (91) ist als Hydrolyseprodukt der baseempfindlichen Chlor-phenylessigsäure (69) zu verstehen.

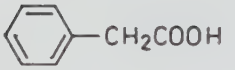
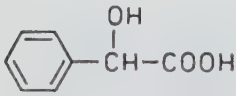
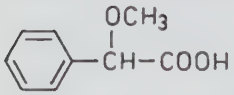
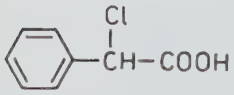
		Menge in Relativ% der Umsetzung bei	
		-60°C	-30°C
	90	19,8	17,8
	73	6,7	10,5
	91	31,4	26,5
	63	8,1	37,2
	69	34,0	8,0

Tabelle 3: Carbonsäuren, die aus der Reaktion von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit $SbCl_5$ und Methanol und anschließender Hydrolyse hervorgehen, in Relativprozent.

Nach Abschnitt 5 sollte die Reaktion von 46 mit $SbCl_5$ bei -60°C vorwiegend zu 54, bei -30°C aber vorwiegend zu 53

führen. Die in Tabelle 3 aufgeführten Carbonsäuren 63, 69 und 91 werden als Folgeprodukte des Alkinyldiazoniumions 53 angesehen, aus dem sie, wie in Schema 6 dargestellt, über die Aldehyde 62 und 68 durch Oxidation mittels Antimon(V)verbindungen gebildet werden. Phenylessigsäure (73) dagegen entsteht aus 54 über den Alkenylether 71 und anschließende Hydrolyse (vgl. Schema 6). Der Gesamtanteil der Carbonsäuren 63, 69 und 91 als Folgeprodukte von 53 ist aber bei -60°C und bei -30°C etwa gleich groß im Verhältnis zu Phenylessigsäure und besagt daher wenig, zumal da die Herkunft von Benzoesäure (90) nicht aufgeklärt und eingeordnet werden konnte.

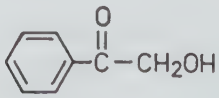
Etwas aussagekräftiger ist der Vergleich der durch die Aufarbeitung unbeeinflußten Chlorkohlenwasserstoffe 70 und 74, wobei 70 über das Diazoniumion 66 aus 53 entsteht, während 74 über 55 aus 54 gebildet wird (vgl. Schema 6). 70 wurde durch GC-MS und Retentionszeitvergleich nachgewiesen (Retentionszeit identisch mit 70 Z), 74 wurde durch GC-MS nachgewiesen, seine Retentionszeit war weder mit 70 E noch mit 70 Z identisch. Bei der bei -60°C durchgeführten Umsetzung beträgt das Verhältnis 70 : 74 etwa 2 : 3, bei -30°C etwa 3 : 2, das heißt, bei -30°C entsteht überwiegend das Diazoniumsalz 53, bei -60°C überwiegend das Diazoniumsalz 54.

In die gleiche Richtung weisen auch die Anteile des Alkenylsulfons 50 und des 1-Chlor-2-phenylacetylens (56) als Folgeprodukte von 54, bezogen auf die Gesamtmenge aller aus 46 gebildeten, gaschromatographisch erfaßbaren Produkte. Wurde die Reaktion von 46 mit $SbCl_5$ bei -60°C durchgeführt, also vorwiegend 54 gebildet, betrug der Anteil an 50 26%, bei -30°C nur 4%. Der Anteil an 56 ist bei -60°C etwa dreimal so groß wie bei -30°C. Auch daraus ist ersichtlich, daß aus 46 und $SbCl_5$ bei -30°C vorwiegend 53, bei -60°C vorwiegend 54 entsteht.

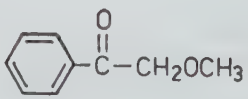
Es ist schwierig, aus quantitativen Angaben über die Produkte Schlüsse zu ziehen, die über die bisherigen hinausgehen, da ein großer Teil der Produkte hydrolyseempfindlich bzw. seine Herkunft unklar ist. Als Beispiel für die relativen Produktmengen mag das in Abbildung 5 (Seite 63) wiedergegebene Gaschromatogramm dienen, das die Produktzusammensetzung der bei -60°C durchgeführten Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ und Methanol zeigt.

Neben der bisher beschriebenen Methanolyse der aus 46 und $SbCl_5$ entstehenden Diazoniumsalzlösung wurden auch Hydrolyseversuche mit einer Mischung von Wasser und Tetrahydrofuran durchgeführt. Dabei entstanden -sowohl bei -30°C als auch bei -60°C- die in Schema 7 (Seite 64) angegebenen Produkte, sie entsprechen ganz denen in Schema 6. Es gab wiederum keinen Hinweis dafür, daß irgendwelche Produkte nach Gleichung (34b) oder (35a) gebildet wurden.

Das in Schema 7 geforderte Produkt 2-Hydroxy-1-phenylethanon (93) konnte nicht nachgewiesen werden; eine unabhängig synthetisierte Probe[106]) zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen quantitativ in sehr uneinheitlicher Weise. In Gegenwart von Basen entstanden schnell und quantitativ Benzaldehyd (88)[106]), Benzoesäure (90) und Mandelsäure (91). Die gleichen Produkte entstehen auch aus 2-Chlor-1-phenylethanon (65) über die Zwischenstufe 93 in Gegenwart von Basen.

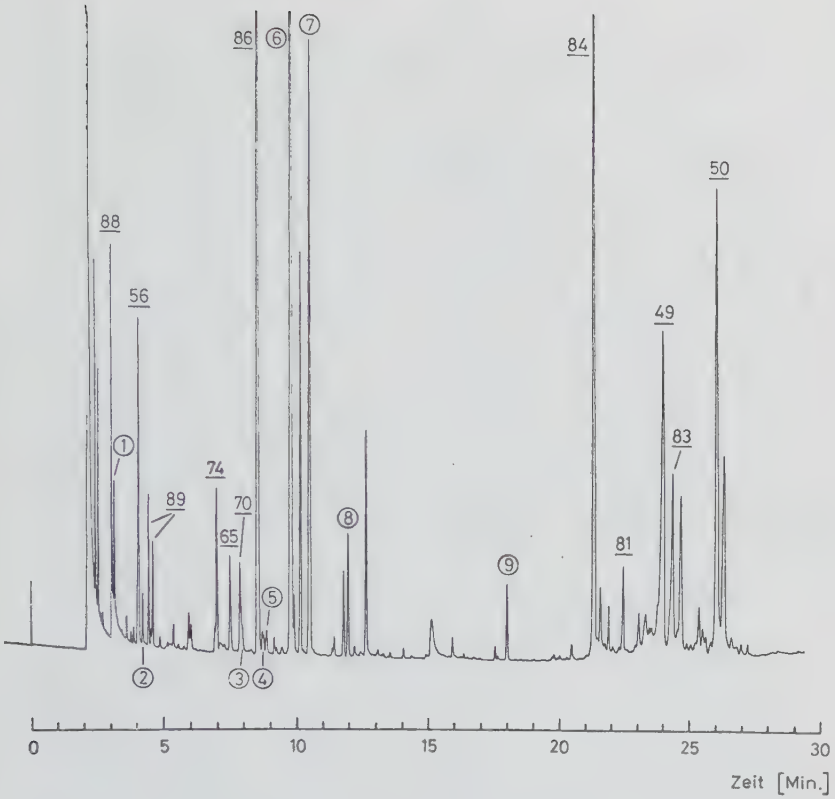


93



94

Bei der Methanolyse müssen 88 und 90 jedoch durch andere Prozesse entstehen. Würde der Alkenylether 61 zu 94 und



① $C_6H_5-CO-CN$

② $C_6H_5COOCH_3$

③-⑤ Alkenylether 61, 64, 67, 71

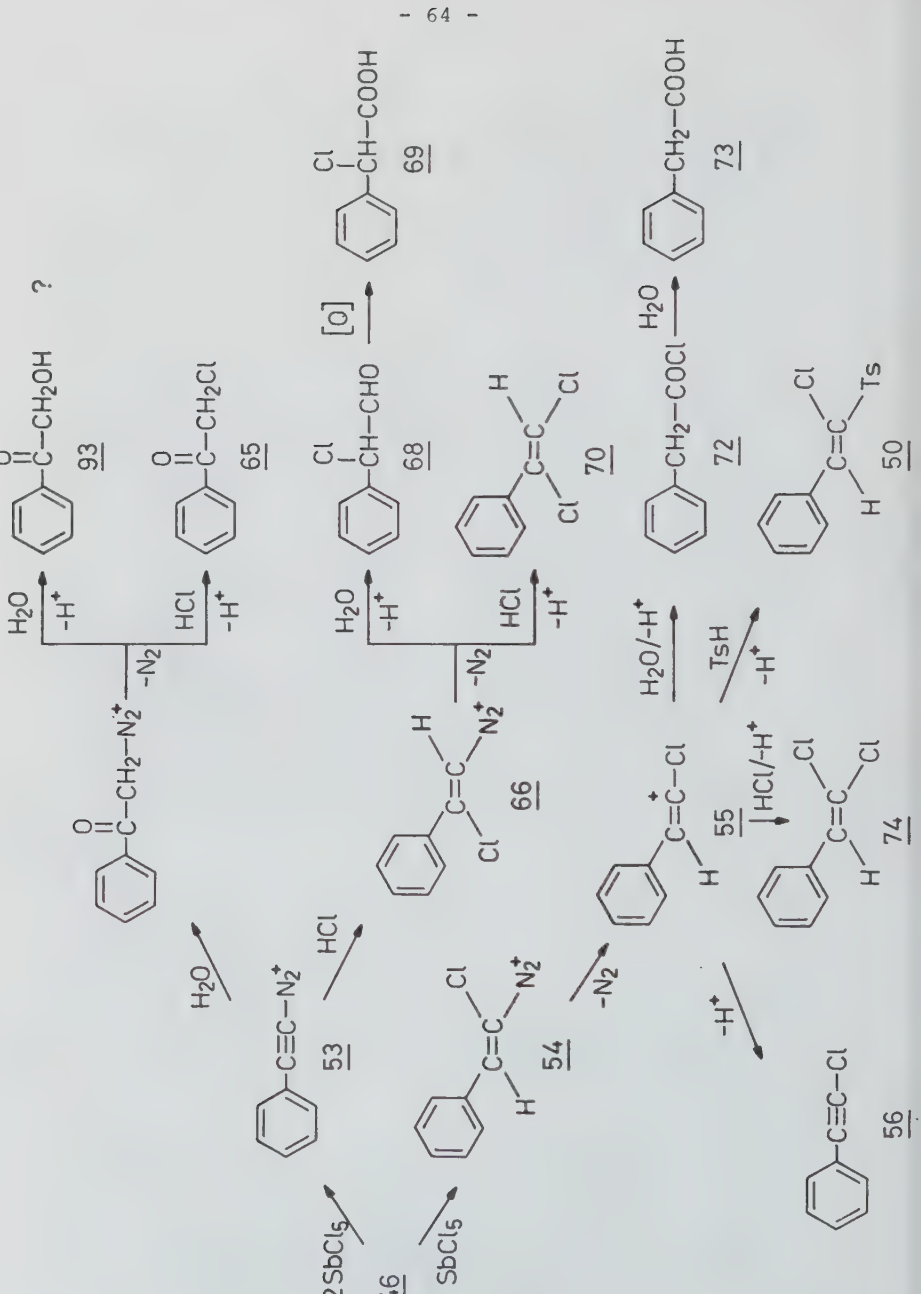
⑥ $CH_3-C_6H_4-SOOCH_3$

⑦ $CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$

⑧ $CH_3-C_6H_4-SO_2OCH_3$

⑨ $CH_3-C_6H_4-S-C_6H_4-CH_3$

Abbildung 5: Gaschromatogramm der Produkte der Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit $SbCl_5$ und Methanol bei -60°C, nach anschließender Hydrolyse.
23 m Glaskapillare SE 30, Vorbehandlung mit HMDS; Programm: 6 Minuten bei 110°C, 8°/Minute bis 320°C.

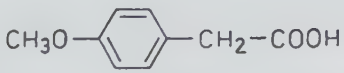


Schema 7: Produkte der Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ und Wasser.

weiter zu 93 hydrolysieren, dürfte 88 erst beim Ausschütteln der Reaktionslösung mit Wasser entstehen, 88 ist aber schon vorher vorhanden.

Die quantitative Produktzusammensetzung in den Hydrolyseversuchen bestätigt die bei der Methanolyse angegebenen Tendenzen. So beträgt das Verhältnis 70 : 74 etwa 2 : 98, wenn die Reaktion bei -60°C durchgeführt wurde, bei -30°C beträgt es etwa 1 : 3. Der Anteil von 56 an der Gesamtmenge der aus 46 entstehenden, gaschromatographisch erfaßbaren Produkte ist bei -60°C um das Vierfache größer als bei -30°C, auch der von 50 ist bei -60°C größer. Diese Angaben belegen wiederum, daß aus 46 und $SbCl_5$ bei -30°C vorwiegend 53, bei -60°C vorwiegend 54 gebildet wird. Die bei -30°C durchgeführte Reaktion ergibt an Carbonsäuren: 90 11%, 73 8,7%, 91 77%, 69 3,3% (in Relativprozent).

Außer der Methanolyse und der Hydrolyse wurde mehrfach eine Methanol-Wasser-Mischung dazu verwendet, die aus 46 und $SbCl_5$ entstehenden Diazoniumsalze zu zersetzen. Dabei entstanden außer kleineren Mengen p-Methoxyphenylessigsäure (95) nur die schon bekannten Produkte. 95 wurde als Methylester durch GC-MS und Retentionszeitvergleich nachgewiesen, es entsteht durch den nucleophilen Angriff von Methanol in der p-Stellung des Phenylrings von 54. Die weitere Auswertung der Produkte lieferte keine wesentlichen neuen Resultate.



95

Für einige der in Schema 6 (Seite 55) und Schema 7 (Seite 64) wiedergegebenen Produkte kamen auch andere als die dort angegebenen Entstehungswege in Frage, sie erforderten daher eine nähere Untersuchung. So kamen für Phenylessigsäure (73) vier Entstehungsmöglichkeiten in Betracht:

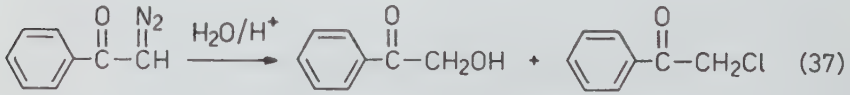
a) über das Kation 55 nach Gleichung (35b);

b) über das Kation 57 nach Gleichung (35a);

c) aus 1-Chlor-2-phenylacetylen (56) durch Addition von Wasser[107];

d) über das bei der Hydrolyse von 53 intermediär entstehende Diazoacetophenon (96) im Sinne einer Wolff-Umlagerung.

Die Wege c) und d) waren am leichtesten auszuschließen. Aus unabhängig dargestelltem 1-Chlor-2-phenylacetylen (56)[108] entstanden weder unter den Reaktionsbedingungen der Hydrolyse bzw. Methanolyse noch beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge die Verbindungen 72 oder 73 in relevanter Menge, auch 2-Chlor-1-phenylethanon (65) entstand nicht[107]. Unabhängig dargestelltes 96[109] reagierte unter den Reaktionsbedingungen praktisch ausschließlich zu 93 und 65 (Gleichung (37)), an sauren Produkten entstanden nur Benzoesäure (90) und Mandelsäure (91), die Folgeprodukte von 93. Der Weg d) würde auch die Entstehung von Phenylessigsäure (73) bei der Methanolyse nicht erklären.



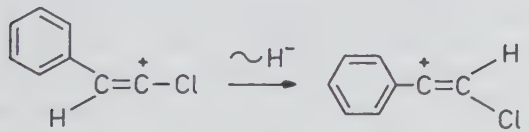
(37)

96 93 65

Für die Unterscheidung zwischen den Wegen a) und b) wurde ein Ansatzpunkt im Nachweis von Phenylacetylchlorid (72)

gesehen, das nur nach a) entstehen sollte. Mehrere Versuche, 72 gaschromatographisch nachzuweisen, erwiesen sich als aussichtslos: reines 72 hydrolysiert unter den Reaktionsbedingungen auch bei schnellster Aufarbeitung zu über 90%; da Phenylessigsäure unter den Reaktionsprodukten von 46 nur zu wenigen Prozent vertreten ist, ist die für 72 zu erwartende Menge zu gering für einen sicheren Nachweis. Es entscheiden daher die schon früher genannten Gründe (Fehlen von 79 und 80, hohe Energie des Kations 57) zugunsten von a).

Die in Schema 6 (Seite 55) aufgeführten Produkte 64, 65 und 70 könnten auch als Folgeprodukte des Kations 55 interpretiert werden, wenn man annimmt, daß dieses sich nach Gleichung (38) unter Hydridverschiebung zu 97 umlagert.

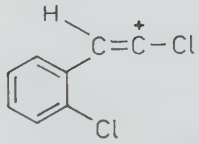


55 97 (38)

Die Wanderung des Phenylrestes in 55 ist nicht möglich, da damit kein Gewinn an Stabilität verbunden ist. Die Umlagerung nach Gleichung (38) kann nicht völlig ausgeschlossen werden, jedoch ist der mengenmäßige Anteil der aus 97 ableitbaren Produkte klein gegenüber den aus 55 gebildeten, sodaß die Umlagerung höchstens eine Nebenreaktion sein könnte.

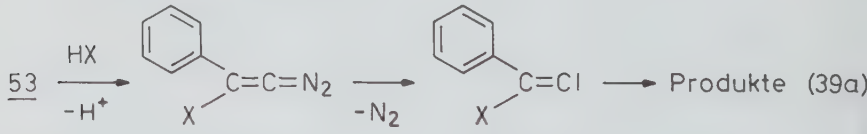
Daß die Produkte 64, 65 und 70 aus 53 entstanden sind, wie in Schema 6 dargestellt, und nicht Folgeprodukte von 97 sind, ist auch deswegen wahrscheinlicher, weil die Produkte 61, 63, 67 und 69 (vgl. Schema 6) nicht aus 97 erklärt werden können.

Für das Ion 98 wurde eine Hydridverschiebung nicht beschrieben[110].

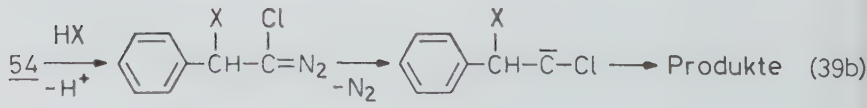


98

Ein weiterer Mechanismus, der zu mehreren der in Schema 6 und in Schema 7 dargestellten Produkte führt, ist der in Gleichung (39a) und (39b) angegebene. Der Angriff von Nucleophilen führt zu instabilen Diazoverbindungen, die nach dem Verlust von Stickstoff unter Umlagerung bzw. über Insertionsreaktionen weiterreagieren.



37



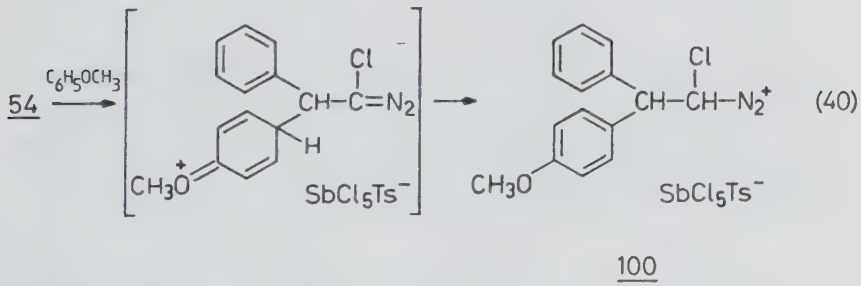
99

Dieser Mechanismus kann mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Außer β,β'-Dicarbonyldiazoverbindungen sind

alle Diazoverbindungen sehr säureempfindlich und werden spontan protoniert. Die nach Gleichung (39a) und (39b) im ersten Schritt freiwerdenden Protonen protonieren daher die Diazoverbindungen 37 und 99 sofort. Daß die Zersetzung von 53 und 54 unter sauren Bedingungen erfolgt, ist durch den bei der Hydrolyse und Methanolyse von $SbCl_5$ freiwerdenden Chlorwasserstoff sichergestellt.

b) Anisol

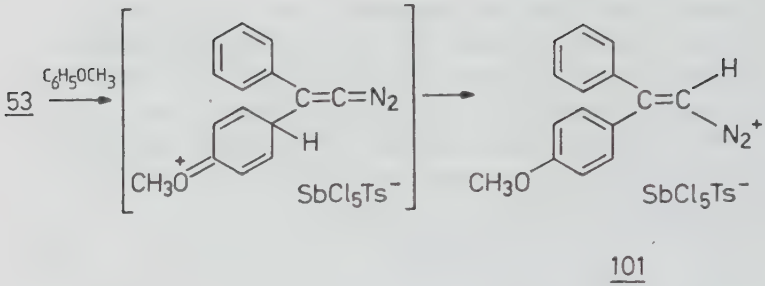
Nach Bott[50]) kann in β-halogensubstituierten Alkenyldiazoniumionen Anisol das Halogen substituieren, da das β-Kohlenstoffatom genügend elektrophil ist, um in die p-Stellung des Anisols einzutreten. Dagegen ist bei α-halogensubstituierten Alkenyldiazoniumionen wie 54 eine Substitution des Halogens nicht möglich. Vielmehr sollte aus 54, wenn es in der gleichen Weise Anisol elektrophil angreift, nach Gleichung (40) das instabile Alkyldiazoniumsalz 100 entstehen, das sofort Stickstoff freisetzt.



(40)

100

Das Alkinyldiazoniumsalz 53 führt bei entsprechendem elektrophilen Angriff an Anisol nach Gleichung (41) zum stabilen Alkenyldiazoniumsalz 101.



(41)

101

Setzt man 46 bei -30°C mit der doppeltmolaren Menge $SbCl_5$ um und gibt dann die einmolare Menge Anisol zu, so entsteht eine schön türkisgrüne Farbe. Die Lösung entwickelt keinen Stickstoff und die Farbe bleibt unter -5°C unverändert, bei weiterem Erwärmen wird die Lösung braun. Ein bei -20°C aufgenommenes IR-Spektrum der türkisgrünen Lösung zeigt die Valenzschwingung der Diazoniumgruppe bei etwa 2305 cm^{-1}. Der Zusatz von Methanol führt zum Verschwinden der Farbe, die Produkte der Umsetzung wurden nicht aufgeklärt.

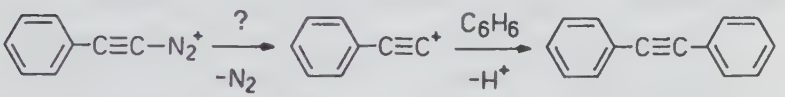
Wird die Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ und Anisol bei Temperaturen unter -40°C durchgeführt, bleibt die beschriebene Farbreaktion aus.

Diese Ergebnisse werden als Hinweis dafür angesehen, daß aus 46 und $SbCl_5$ bei -30°C das Alkinyldiazoniumsalz 53 entsteht, das mit Anisol zum türkisgrünen Salz 101 reagiert. Dagegen entsteht bei tieferen Temperaturen vorwiegend 54, das mit Anisol nicht reagiert.

c) Benzol

Die in Abschnitt 6 bisher beschriebenen Reaktionen weisen auf die Existenz des 2-Phenylethinyldiazoniumions 53 hin.

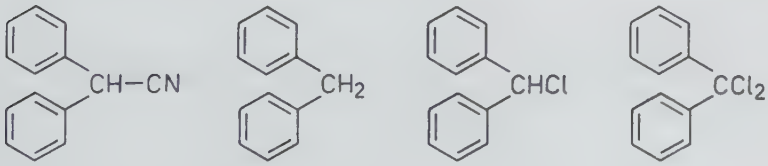
Sie zeigen aber auch, daß Nucleophile 53 am β-Kohlenstoffatom angreifen und daß das Kation 57 nicht entsteht. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob das β-Kohlenstoffatom von 53 genügend elektrophil ist, um ein schwaches Nucleophil wie Benzol anzugreifen. Wenn nicht, sollte 53, abgesehen von der nicht zu verhindernden Möglichkeit einer HCl-Addition an die Dreifachbindung, keine andere Reaktionsmöglichkeit haben, als über das Kation 57 Benzol anzugreifen; das Reaktionsprodukt sollte dann nach Gleichung (42) Tolan (102) sein.



53 57 102 (42)

Versuche, aus 1-Chlor-2-phenylacetylen (56) und 1-Brom-2-phenylacetylen durch Einwirkung von SbF_5 in flüssigem SO_2 über 57 zu 102 zu gelangen, wurden bereits ohne Erfolg durchgeführt[3]).

Die Umsetzungen von 46 mit $SbCl_5$ wurden in Dichlormethan mit einem Zusatz von 15% Benzol durchgeführt. Es entstehen dabei braune Lösungen, deren Analyse keine Spuren von 102 ergab. Neben nicht aufgeklärten höhermolekularen Produkten entstanden als Hauptprodukt Diphenylacetonitril (103), daneben in kleinerer Menge Diphenylmethan (104), Chlordiphenylmethan (105) und Dichlordiphenylmethan (106).

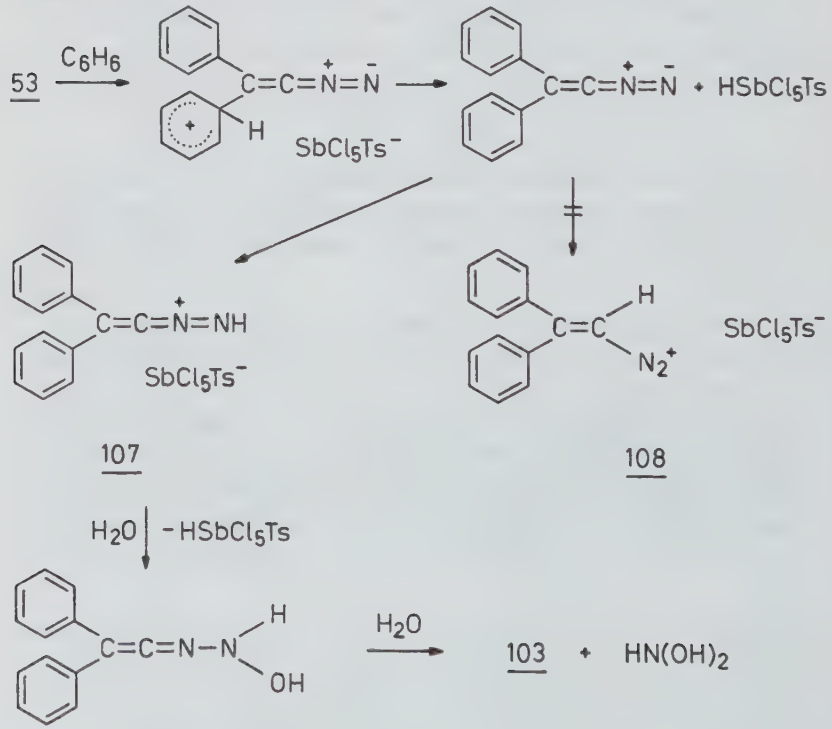


103 104 105 106

Massenspektrum und Retentionszeit von 103 waren mit einer Vergleichsprobe[111]) identisch. Die Verbindungen 104 bis 106 wurden durch GC-MS identifiziert.

Das aus 46 abgespaltene p-Toluolsulfination reagierte unter dem Einfluß der Lewissäure mit Benzol hauptsächlich zu Phenyl-p-tolylsulfon, dies entspricht einer seit langem bekannten Sulfonsynthese[112]).

Es ist unklar, durch welche Reaktionen die Produkte 103 bis 106 gebildet wurden. Das Lösungsmittel Dichlormethan kann nicht an der Entstehung von 104 bis 106 beteiligt sein, da ausschließlich diphenylsubstituierte Produkte

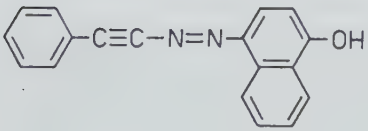


Schema 8: Möglicher Reaktionsverlauf der Umsetzung des 2-Phenylethinyldiazoniumsalzes 53 mit Benzol.

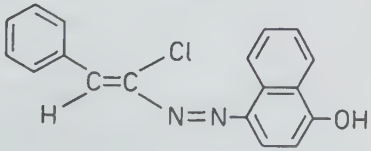
auftraten. 103 entstand erst in größerer Menge, nachdem die Reaktionslösung zur Entfernung der Lewissäure mit Wasser gewaschen worden war, dafür verschwand bei dieser Prozedur ein intensiv gelb gefärbtes Produkt. Das Vorhandensein diphenylierter Produkte ist nur zu verstehen, wenn der elektrophile Angriff des β-Kohlenstoffatoms von 53 an Benzol der Primärschritt der Reaktion ist. Bei Alkenylkationen sind elektrophile Substitutionen an Benzol bekannt[113,114]). Für 54 ist diese Reaktion nicht anzunehmen, da 54 auch mit Anisol und Methanol nicht in dieser Weise reagiert und da unter -40°C keine sichtbare Reaktion eintritt. Zur Erklärung des Produktes 103 wird der in Schema 8 angegebene Reaktionsverlauf über das möglicherweise gelb gefärbte Diazeniumsalz 107 vorgeschlagen. Diazeniumsalze sind seit längerer Zeit bekannt[115]). Es wurden keine Produkte gefunden, die auf das Alkenyldiazoniumsalz 108 hindeuteten.

7. Azokupplungsversuche mit den Diazoniumsalzen 53 und 54

Nach Abschnitt 6 entsteht bei der Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ bei -30°C vorwiegend das 2-Phenylethinyldiazoniumsalz 53. Dieses sollte mit aromatischen Alkoholen eine Azokupplung eingehen können. Mit α-Naphthol wäre die Verbindung 109 zu erwarten. Das ebenfalls in der Lösung vorhandene Diazoniumsalz 54 führt zum Farbstoff 110.



109



110

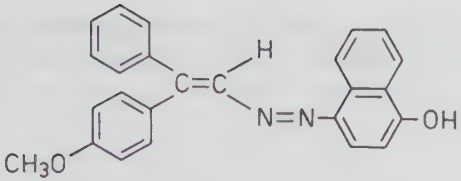
Auf Seite 15 wurde schon erwähnt, daß mit Alkenyldiazoniumsalzen bisher noch kein erfolgreicher Azokupplungsversuch bekannt geworden ist. Das Azoalkin 109 sollte aber wie andere aromatisch substituierte Azoalkine[7,58,59] stabil sein.

Die Zugabe von α-Naphthol zu der bei -30°C aus 46 und $SbCl_5$ erhaltenen Diazoniumsalzlösung führte zu einer intensiv roten Farbe. Beim Erwärmen verschwand jedoch die rote Farbe und ging bei -15°C in olivgelb über. Die Untersuchung durch DC zeigte zwei farbige Produkte: ein orangegelbes, das in größerer Menge vorhanden war, und ein karminrotes in sehr kleiner Menge. Beide Produkte konnten soweit säulenchromatographisch angereichert werden, daß ein ^{1}H-NMR-Spektrum die Anwesenheit von α-Naphthol im Molekül bestätigte. Das orangegelbe Produkt hatte das Molekulargewicht 400 und enthielt Chlor, bei Raumtemperatur zersetzte es sich ziemlich schnell. Das stabile karminrote Produkt enthielt weder Chlor noch Schwefel und hatte das Molekulargewicht 308. Beiden Verbindungen konnte keine Struktur zugeordnet werden; 109 und 110 lagen jedenfalls nicht vor.

Ergebnislos blieben Versuche, die Zersetzung des bei -30°C entstandenen roten Farbstoffes zu verhindern. Wurde die rote Lösung in der Kälte hydrolysiert, verschwand die Farbe sofort. Auch der Zusatz von Pyridin brachte keinen Erfolg. Es konnte daher nicht zweifelsfrei entschieden werden, ob dem bei -30°C entstandenen Azokupplungsprodukt die Struktur 109 oder die Struktur 110 zukam.

Mit β-Naphthylamin wurde überhaupt keine Farbreaktion beobachtet. Ein DC zeigte kein farbiges Produkt.

Das in Abschnitt 6b beschriebene aus 53 und Anisol entstehende Alkenyldiazoniumion 101 bildet mit α-Naphthol bei -30°C ebenfalls einen roten Farbstoff, dem die Struktur 111 zukommen dürfte.

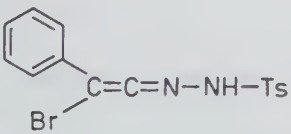


111

Auch in diesem Versuch verschwand die rote Farbe, wenn die Lösung auf über -10°C erwärmt wurde. Ein DC zeigte kein farbiges Produkt mehr.

8. Versuche zur Darstellung von Brom-phenylketen-p-tosylhydrazon (112)

Die Versuche zur Darstellung von 112 wurden analog denen zur Darstellung von 43 (Seite 43) durchgeführt, das heißt, es wurde untersucht, ob aus Brom-phenylessigsäure-p-tosylhydrazid (44) mit P_2O_5 Wasser abgespalten werden kann.



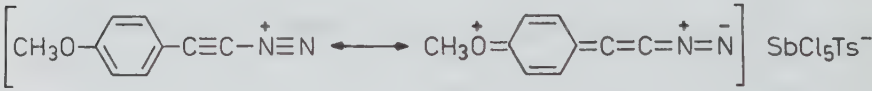
112

44 reagierte mit P_2O_5 in Dichlormethan ebensowenig wie 2-Brom-capronsäure-p-tosylhydrazid (38), auch nicht bei längerem Sieden in Dichlormethan. Dies bestätigte die bei 38 beobachtete Reaktionsträgheit gegenüber P_2O_5. Da 38

bei höheren Temperaturen nur Polymere lieferte, wurden an 44 keine weiteren Versuche zur Eliminierung von Wasser unternommen.

9. Versuche zur Synthese von 1-Chlor-2-p-methoxyphenyl-1-p-tosylazoethen (118)

In Abschnitt 5 wurde das 2-Phenylethinyldiazoniumsalz 53 als eine bis etwa -15°C stabile Verbindung beschrieben. Der Austausch des Phenyl- gegen einen p-Methoxyphenyl-substituenten, der zum 2-p-Methoxyphenylethinyldiazonium-salz 113 führt, sollte zu einer Erhöhung der Stabilität führen, denn in 113 ist der Dreifachbindungscharakter der Diazoniumgruppe gegenüber 53 herabgesetzt. Eine Stick-stoffabspaltung wird dadurch erschwert.

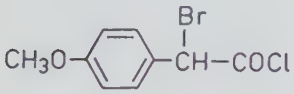


113

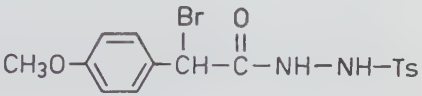
Gleichzeitig ist wegen der weiter ausgedehnten Mesomerie das β-Kohlenstoffatom in 113 nicht mehr in dem Maße Träger der positiven Ladung wie in 53, sodaß 113 gegenüber Nu-cleophilen möglicherweise weniger reaktiv ist als 53. Es wäre daher von Interesse, die Eigenschaften des Salzes 113 zu untersuchen.

Die Synthese von Brom-p-methoxyphenylacetylchlorid (114) erfolgte durch Umsetzung von Brom-p-methoxyphenylessig-säure[116]) mit Thionylchlorid. Das Brom ist in 114 aber so locker gebunden, daß diese Verbindung nicht rein herstell-

bar ist, sondern vermutlich das Brom zum Teil durch Chlor substituiert wird. Aus 114 ist analog zu Gleichung (24) das Brom-p-methoxyphenylessigsäure-p-tosylhydrazid (115) zugänglich.

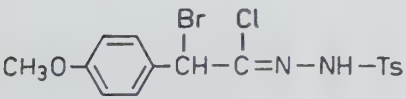


114

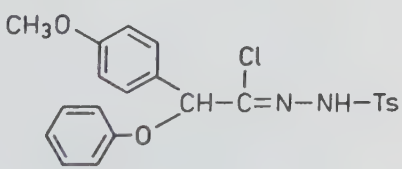


115

115 ist bei Raumtemperatur nicht unbegrenzt haltbar, es setzt allmählich unter Gelbfärbung Brom frei. Setzt man 115 in der in Gleichung (25) formulierten Weise mit PCl_5 um, um zum 4-Brom-3-chlor-4-p-methoxyphenyl-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolylsulfon (116) zu gelangen, dann wird Brom frei und bei der anschließenden Aufarbeitung mit Phenol und Methanol konnte kein 116 isoliert werden.



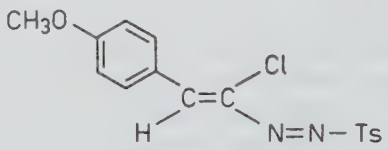
116



117

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts läßt vermuten, daß durch Substitution des labil gebundenen Broms gegen die Phenoxygruppe zumindest teilweise aus 116 die Verbindung 117 entstanden ist. Während nämlich der Übergang von 38 nach 40 und der von 44 nach 45 eine Verschiebung des CHBr-Protons um 0,4 ppm bzw. 0,3 ppm nach tieferem Feld zur

Folge hatte, weist das Rohprodukt der Umsetzung von 115 mit PCl_5 und Phenol ein Signal bei höherem Feld auf. Aus dem Reaktionsgemisch konnte keine Verbindung in kristalliner Form isoliert werden. Es tritt jedoch bei Zugabe von Triethylamin eine intensiv orange Farbe auf, die die Entstehung des Azoalkens 118 anzeigt. Versuche zur säulenchromatographischen Isolierung von 118 scheiterten am Verschwinden der orangen Farbe. Die Syntheseversuche von 118 wurden daraufhin nicht weiter verfolgt.



118

VII Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit waren die Synthese und die Untersuchung der Reaktionen von Alkinyldiazoniumsalzen. Die Umsetzungen von 1-Nitrosohexin-1 (14) mit NO lieferten entgegen Literaturangaben[38]) keinen Anhaltspunkt dafür, daß auf diesem Wege eine Diazotierung erfolgt war. Mit p-Tosylamid und Hydroxylamin ging 14 keine Kondensation zu einem Azoalkin ein. Die Versuche zur Synthese von 1-Nitroso-3,3,3-trifluorpropin (15) scheiterten an der Instabilität dieser Verbindung.

Die Diazogruppenübertragung auf Hexinyllithium mit p-Tosylazid führte hauptsächlich zum Cycloadditionsprodukt 1-p-Tosyl-5-butyl-1,2,3-triazol (24). Die in kleiner Menge nachweisbaren acyclischen Produkte gaben aber keinen Hinweis auf die Existenz des Hexinyldiazoniumions (17). Die Diazogruppenübertragung auf Trifluorpropinyllithium lieferte als einziges nachweisbares Produkt das Triazol 32. Gegenüber N_2O erwies sich Hexinyllithium als sehr reaktionsträge und bildete kein Diazotat.

Zur Synthese von 1-p-Tosylazohexin-1 (42) und 2-Phenyl-1-p-tosylazoacetylen (51) wurden die Azoalkene 1-Chlor-1-p-tosylazohexen-1 (41) und 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) hergestellt. 41 und 46 waren aus den α-Bromcarbonsäure-p-tosylhydraziden 38 und 44 durch Umsetzung mit PCl_5 zu 40 bzw. 45 und anschließende HBr-Eliminierung mit Triethylamin zugänglich. Das aliphatisch substituierte 41 war jedoch nur unter -30°C längere Zeit beständig und konnte nicht rein hergestellt werden.

Die Synthese von 1-Chlor-2-p-methoxyphenyl-1-p-tosylazoethen (118) war nicht möglich, da sich die Ausgangsverbindung 4-Brom-3-chlor-4-p-methoxyphenyl-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolylsulfon (116) bei ihrer Synthese zumindest teilweise zersetzte und nicht rein hergestellt werden konnte.

Die Versuche zur Synthese der p-Tosylazoalkine 42 und 51 durch Chlorwasserstoffeliminierung aus 41 bzw. 46 mittels Basen führten nicht zum Erfolg. Die Azoalkene zersetzten sich uneinheitlich. Die Tieftemperatur-IR-Spektroskopie der Umsetzung des Azoalkens 46 mit Methyllithium (vgl. Abbildung 3, Seite 47) lieferte Hinweise dafür, daß das Azoalkin 51 als violette, bei -30°C beständige Verbindung entstanden war. Die Struktur 51 konnte aber nicht abgesichert werden.

Die Synthese des 2-Phenylethinyldiazoniumpentachloro-p-toluolsulfinatoantimonates (53) als bis -15°C stabiles olivgrünes Salz gelang durch Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit $SbCl_5$. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff konnte aber nur oberhalb von -30°C soweit mit der des p-Toluolsulfinatanions konkurrieren, daß das Salz 53 und das Alkenyldiazoniumsalz 54 (Formeln Seite 49 und 50) nebeneinander entstanden, bei tieferen Temperaturen ging der Anteil von 53 stark zurück.

Das Gemisch der Diazoniumsalze 53 und 54 bildete mit α-Naphthol ein bei Raumtemperatur instabiles rotes Azokupplungsprodukt, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte.

Die aus den Umsetzungen von 53 bzw. 54 mit Nucleophilen hervorgehenden Produkte ließen sich sinnvoll nur durch das gleichzeitige Vorliegen der beiden Diazoniumsalze erklären. 54 reagierte mit Nucleophilen nur über das primäre Kation 55, während 53 von Nucleophilen ausschließlich am β-Kohlenstoffatom angegriffen wurde (vgl. Gleichungen (34a) und (35b), Seite 54). Dies wurde für die Reaktionen mit Methanol, Wasser, Anisol und Benzol gezeigt bzw. wahrscheinlich gemacht. Durch diese Reaktionsweise von 53 wurde die Bildung des energiereichen monosubstituierten Kations 57 vermieden. Es gab keinen Hinweis dafür, daß aus dem Alkinyldiazoniumsalz 53 das monosubstituierte Kation 57 gebildet werden kann.

B Experimenteller Teil

I Vorbemerkungen

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

Gaschromatographie:

a) Kapillaren

Carlo Erba FTV 2150 mit Splitsystem nach Grob, sowie mit Splitsystem und Septumspülung, FID.

WCOT Duranglaskapillaren, Innendurchmesser 0,3 mm, Länge 15-30 m. Vorbehandlung der Kapillaren teils mit Kieselsäurekolloid nach Schulte[117]), teils mit Bariumcarbonat nach Grob, Grob und Grob[118]), die nach einer dieser beiden Methoden vorbehandelten Kapillaren wurden mit Carbowax 20 M in einem modifizierten Verfahren nach Cronin[119]) desaktiviert. Sonst erfolgte die Desaktivierung mittels Hexamethyldisilazan (HMDS) nach Grob, Grob und Grob[120]). Belegung nach statischer Methode mit 0,2 Gew.% Trennphase in Chloroform bzw. 0,225 Gew.% Trennphase in Dichlormethan. Trennzahl der Kapillaren nach Kaiser[121]) 0,9-1,1/m (Tetradecan-Pentadecan).

Verwendete Trennphasen: Carbowax 20 M, FFAP, Silicon OV 17, Silicon SE 30, Silicon SE 52.

Trägergas N_2 0,25-0,4 bar je nach Länge der Kapillare. Quantitative Auswertung, soweit erfolgt, durch elektronische Integration mit Hewlett-Packard 3385 A, analysenspezifisch programmiert.

b) gepackte Säulen

Hewlett-Packard 5721 mit FID, 5750 mit FID.
2,5 m Stahlsäulen mit 2 mm Innendurchmesser, Trägermaterial Chromosorb P AW DMCS 80/100, Chromosorb W AW 80/100.

Verwendete Trennphasen: Carbowax 20 M, Carbowax 20 M TPA, Silicon SE 30.

Trägergas N_2 30 ml/Min.

NMR-Spektroskopie

^{1}H-NMR: Varian EM 360 (60 MHz), wenn angegeben: Bruker WP 80 (80 MHz). Lösungsmittel wie jeweils angegeben, innerer Standard Tetramethylsilan. Aufgelistet werden δ-Werte in ppm.

^{13}C-NMR: Bruker WP 80 (80 MHz). Lösungsmittel CD_2Cl_2 oder $CDCl_3$, Ermittlung der chemischen Verschiebung durch Bezug des Lösungsmittelsignals auf Tetramethylsilan.

IR-Spektroskopie

Pye Unicam SP 1000, ν in cm^{-1}.

a) bei Raumtemperatur

Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Preßling oder in Lösung in Dichlormethan in 1 mm NaCl-Küvette, wie jeweils angegeben.

b) bei -20°C

als auf unter -30°C vorgekühlte Lösung in Dichlormethan bzw. Ether in unter N_2 auf -20°C vorgekühlter 1 mm CaF_2-Küvette, die während der Messung durch einen beiderseits auf die Fenster gerichteten trockenen N_2-Strom weitgehend vor Beschlagen mit Wasser geschützt wurde; wegen des schnellen Beschlagens waren Messungen bei tieferer Temperatur

unmöglich. Die Füllung der Küvette erfolgte durch zügiges Einsaugen der Lösung durch einen etwa 10 cm langen Teflonschlauch direkt aus dem Reaktionsgefäß.
Gemessen wurde nur der interessierende Bereich 2000-2500 cm^{-1}.

Massenspektrometrie

Varian MAT 711; Varian MAT 112 A GC/MS-System mit den oben angegebenen oder gleichbelegten oder mit Silicon OV 101 belegten Kapillaren.

Ionenerzeugung durch Elektronenstoßionisation, wenn besonders vermerkt, durch Felddesorption (FD) oder Chemische Ionisation (CI)[122]. Bei Anwendung der FD-Methode wird nur die Masse des Molekülions angegeben. Die bei Anwendung der CI-Methode angegebenen Massenzahlen sind gegenüber den gefundenen um eine Masseneinheit verkleinert.

Elementaranalysen

CHN-Analysen mit dem Elemental Analyser, Modell 1104, Carlo Erba. Bestimmung von Cl und Br nach Schöniger-Aufschluß[123]) mercurimetrisch, Bestimmung von S als Sulfat mit $BaClO_4$, Indikator Thorin.

II Synthesen einfacher Ausgangs- und Vergleichsverbindungen

Hexin-1 wurde teils durch HBr-Eliminierung aus 1,2-Dibromhexan hergestellt[124]), teils bei EGA käuflich bezogen. Bis-hexinylquecksilber wurde nach der Vorschrift von

Johnson und McEven[66]) synthetisiert, Hexinyl-tributylzinn wurde aus dem bei ROTH käuflichen Tributylzinnchlorid durch Umsetzung mit Hexinyllithium erhalten[67]). 3,3,3-Trifluorpropin wurde aus dem bei PCR käuflichen 1,1,2-Trichlor-3,3,3-trifluorpropen-1 hergestellt[71]); aus 3,3,3-Trifluorpropin ist mit Butyllithium Trifluorpropinyllithium[73]) und mit K_2HgI_4 Bis-trifluorpropinylquecksilber[72]) zugänglich.

Die Gase N_2O, NO und NOCl wurden von der Firma Messer-Griesheim bezogen, NO wurde teilweise auch aus KNO_2 hergestellt[125a]). NO_2 wurde durch thermische Zersetzung von $Pb(NO_3)_2$ gewonnen[125b]), N_2O_3 entstand beim Vereinigen von NO und N_2O_4[125b]).

Hydroxylamin wurde durch thermische Zersetzung von Hydroxylammoniumphosphat[125c]) hergestellt[125d]). Hexanon-2 war durch Oxidation von Hexanol-2 mit $K_2Cr_2O_7$ zugänglich[126]). Aus p-Tosylchlorid wurden p-Tosylazid[81]) und p-Tosylhydrazid[127]) hergestellt. 2-Oxo-capronsäurenitril entstand durch Umsetzung von Valeriansäurechlorid mit CuCN in Acetonitril[78]).

2-Bromcapronsäurechlorid und Brom-phenylacetylchlorid wurden durch Bromierung der Säurechloride mit N-Bromsuccinimid erhalten[95]). Brom-p-methoxyphenylessigsäure entstand bei der Umsetzung von p-Methoxyphenylessigsäure (95) mit N-Bromsuccinimid[116]).

Die Methylester von p-Methoxyphenylessigsäure (95) und Mandelsäure (91) wurden durch extraktive Veresterung[128]) gewonnen. 1-Chlor-2-phenylacetylen (56) entstand bei der Einwirkung von N-Chlorsuccinimid auf Phenylacetylen[108]), Diazoacetophenon (96) wurde durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Diazomethan synthetisiert[109]). 2-Hydroxy-1-phenylethanon (93) war aus 2-Brom-1-phenylethanon über Essigsäurephenacetylester zugänglich[106]), 2-Chlor-1-phenylethanon wurde von der Firma EGA bezogen. 1,2-Dichlor-1-

phenylethen entstand bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit $CuCl_2$ und LiCl in Acetonitril[129]), dabei entstehen nebeneinander das E-Isomere zu 95% und das Z-Isomere zu 5%.

Methyl-p-tolylsulfon[130]) wurde zum Vergleich mit p-Toluolsulfinsäuremethylester bezüglich MS und Retentionszeit hergestellt.

Diphenylacetonitril war aus Diphenylacetylchlorid[131]) über Diphenylacetamid zugänglich[111]); Chlordiphenylmethan wurde bei der Firma EGA gekauft.

III Darstellung bzw. Versuche zur Darstellung der 1-Nitroso-1-alkine

Die Versuchsdurchführungen folgen etwa den Angaben von Robson, Tedder und Woodcock[62]). Wegen ihrer Unbeständigkeit werden die 1-Nitroso-1-alkine nur in Lösung dargestellt. Ihre Entstehung erkennt man am Auftreten der für Nitrosoverbindungen charakteristischen grünen Farbe.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 250 ml DRK mit N_2-Einleitung, Blasenzähler, Innenthermometer und magnetischem Rührer wird eine Lösung bzw. Suspension des Metallalkinids im jeweils angegebenen Ansatz in 150 ml des angegebenen Lösungsmittels hergestellt und auf $-70^{\circ}C$ gekühlt.

Man kondensiert die jeweils angegebene Menge NOCl nach Durchleiten durch ein mit Sicapent gefülltes U-Rohr in eine kalibrierte, auf $-40^{\circ}C$ gekühlte Kühlfalle. Bei Umsetzung mit

einem Quecksilberalkinid wird das NOCl mit einem trockenen N_2-Strom in den auf -70°C gekühlten, das Alkinid enthaltenden DRK eingeleitet und die Lösung erwärmt, bis eine Reaktion eintritt. Bei Umsetzung mit einem Lithium- oder Zinnalkinid wird das kondensierte NOCl in 10 ml des Lösungsmittels gelöst, in dem sich das Metallalkinid befindet, und die auf -60°C gekühlte Lösung über ein passendes gewinkeltes Verbindungsrohr in den das Alkinid enthaltenden Kolben schnell eingegossen. Eine Reaktion tritt dann sofort oder nach Erwärmen der Reaktionslösung ein.

1. Umsetzung von Bis-hexinylquecksilber mit NOCl

Lösungsmittel: Dichlormethan
Ansatz: 4,53g (0,0125 Mol) Bis-hexinylquecksilber
1,16 ml (0,025 Mol) NOCl

Beim Erwärmen auf -35°C bis -30°C wird die Lösung infolge Bildung von 1-Nitrosohexin-1 (14) grün.

2. Umsetzung von Hexinyllithium mit NOCl

Lösungsmittel: Ether
Ansatz: 2,13g (0,025 Mol) Hexinyllithium
1,16 ml (0,025 Mol) NOCl

Beim Vereinigen der auf -70°C gekühlten Lösungen entsteht für einen kurzen Moment eine grüne Farbe, die die Entstehung von 14 anzeigt, dann wird die Lösung trübe braun. Auch durch Variation der Geschwindigkeit der NOCl-Zugabe konnte das Verschwinden der grünen Farbe nicht aufgehalten werden.

3. Umsetzung von Hexinyl-tributylzinn mit NOCl

Lösungsmittel: Ether
Ansatz: 14,85g (0,04 Mol) Hexinyl-tributylzinn
1,85 ml (0,04 Mol) NOCl

Beim Vereinigen der auf -70°C gekühlten Lösungen behält die resultierende Lösung die orangebraune Farbe des NOCl, beim Erwärmen bis auf Raumtemperatur wird sie allmählich dunkler braun. Die grüne Farbe von 14 wird nicht beobachtet.

4. Umsetzung von Bis-trifluorpropinylquecksilber mit NOCl

Lösungsmittel: Dichlormethan
Ansatz: 3,87g (0,01 Mol) Bis-trifluorpropinylquecksilber
0,93 ml (0,02 Mol) NOCl

Beim Einkondensieren des NOCl in die Alkinidlösung bleibt die Lösung orangebraun vom NOCl. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur ändert sich die Farbe nicht. Auch bei einstündigem Sieden unter Rückfluß oder mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ändert sich die Farbe nicht. Beim Einengen bleibt das Metallalkinid unverändert zurück, identifiziert durch sein IR-Spektrum ($\nu_{C\equiv C}$ 2225 cm^{-1}) und durch seinen Schmelzpunkt (42,5°C).

5. Umsetzung von Trifluorpropinyllithium mit NOCl

Lösungsmittel: Ether
Ansatz: 2,00g (0,02 Mol) Trifluorpropinyllithium
0,93 ml (0,02 Mol) NOCl

In einigen der durchgeführten Versuche entsteht bei -70°C sofort oder nach kurzem Auftreten einer olivgrünen Farbe

eine dunkelbraune Lösung.

In anderen Versuchen tritt keine ersichtliche Reaktion ein, erst beim Erwärmen auf -15°C fällt LiCl aus, ohne daß sich die Farbe der Lösung ändert.

Im letzten Falle bleibt nach Filtrieren und Einengen ein gelbliches Öl zurück, dessen IR-Spektrum eine Schwingung bei 2280 cm^{-1} aufweist. Das Öl erwies sich bei gaschromatographischer Untersuchung als sehr uneinheitlich zusammengesetzt. Die fraktionierende Destillation der zwischen 40°C und 70°C siedenden Produkte führte nicht zu einheitlichen Fraktionen, sondern zu weiterer Zersetzung.

Butyl-trifluormethylketon (16)

GC-MS: m/e = 154 (M^+, 30)
29, 41, 56, 57, 109, 137 (etwa 100)
89 (52) 55 (36) 43 (22)
39 (38) 27 (35) 75 (22)
59 (37) 73 (25) 90 (21)

IV Versuche zur Diazotierung von 1-Nitrosohexin-1 (14)

1. Umsetzung von 14 mit NO

Durch die nach III. 1. dargestellte Lösung von 14 wird bei -40°C je nach Versuchsdurchführung zwischen 15 Minuten und 2 h lang ein lebhafter NO-Strom geleitet.

Die Umsetzung von Hexinyllithium mit NOCl nach III. 2. wurde wegen der Unbeständigkeit von 14 unter diesen Bedingungen unter einem lebhaften NO-Strom durchgeführt und noch 10 Minuten lang NO eingeleitet.

In jedem Falle wurde anschließend durch einen N_2-Strom das NO aus dem Reaktionskolben entfernt.

Aufarbeitung

Zu der noch kalten Reaktionslösung wird eine Mischung von 60 ml Methanol und 40 ml Wasser schnell unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und gegebenenfalls nach Filtration werden Methanol und das eingesetzte Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand mit 100 ml des eingesetzten Lösungsmittels versetzt und die organische Phase abgetrennt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Dann wird mit 5%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und gaschromatographisch untersucht. Die wäßrige Phase wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten Etherextrakte mit $MgSO_4$ getrocknet. Die darin enthaltenen Produkte werden entweder direkt oder nach Verestern mit Diazomethan durch GC untersucht.

2. Umsetzungen von Bis-hexinylquecksilber und Hexinyllithium mit N_2O_3 und NO

Die Umsetzung von Bis-hexinylquecksilber mit N_2O_3 und NO erfolgt, indem analog zu der in III. angegebenen Vorschrift anstelle von NOCl die vorher in einer Ampulle eingeschmolzene und abgewogene Menge N_2O_4 (1,26g ≙ 0,021 Mol) mit einem N_2-Strom in das auf -70°C gekühlte Reaktionsgefäß kondensiert wird, das eine Lösung von 2,54g (0,007 Mol) Bis-hexinylquecksilber in 150 ml Dichlormethan enthält, und anschließend NO eingeleitet wird, bis die Lösung tiefblau ist. Unter weiterem NO-Strom läßt man auf -35°C erwärmen

und leitet je nach Versuchsdurchführung noch 15 Minuten bis 2 h NO ein.

Die Umsetzung von Hexinyllithium mit N_2O_3 und NO erfolgt, indem eine aus der berechneten Menge N_2O_4 (2,40g ≙ 0,04 Mol) und überschüssigem NO hergestellte, auf -70°C gekühlte, etherische N_2O_3-Lösung vorgelegt wird und die auf -70°C vorgekühlte etherische Hexinyllithiumsuspension durch ein gewinkeltes Verbindungsrohr schnell zugegossen wird. Die Lösung wird zunächst olivgrün, dann braun. Der NO-Strom wird noch 10 Minuten fortgesetzt.

a) hydrolytische Zersetzung

Die jeweilige Aufarbeitung erfolgt wie in IV. 1. angegeben.

3-Hydroximino-2-oxo-capronsäurenitril (19)

GC-MS: m/e = 140 (M^+, 14)

98 (100)	53 (26)	109 (18)
41 (48)	68 (25)	71 (18)
43 (36)	111 (22)	39 (15)
27 (29)	29 (19)	

b) Azokupplungsversuche mit α-Naphthol

Zu der oben beschriebenen aus Bis-hexinylquecksilber und N_2O_3/NO hergestellten Lösung wird bei -40°C eine Lösung von 2,02g (0,014 Mol) α-Naphthol in 20 ml Dichlormethan getropft, wobei die Farbe der Lösung in braunrot umschlägt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird filtriert und eingeengt.

Der Rückstand weist im IR-Spektrum eine starke Bande bei 2110 cm^{-1} und eine schwache bei 2230 cm^{-1} auf (Zum Vergleich: Bis-hexinylquecksilber: $\nu_{C\equiv C}$ 2170 cm^{-1}, Hexin-1: $\nu_{C\equiv C}$ 2140 cm^{-1}).

Die Aufarbeitung erfolgt durch SC (Kieselgel/Dichlormethan).

Die Fraktionen werden IR- und ^{1}H-NMR (80 MHz)-spektroskopisch untersucht. Kein Produkt hatte mehr eine IR-Absorption zwischen 2000 und 2300 cm^{-1}. Kein Produkt konnte identifiziert werden.

3. Umsetzung von 14 mit Hydroxylamin bzw. p-Tosylamid

a) Hydroxylamin

Zu der nach III. 1. hergestellten Lösung von 14 wird bei -35°C eine Lösung von 1,65g (0,05 Mol) Hydroxylamin in 20 ml Dichlormethan getropft. Die Farbe wird türkisgrün. Weitere Aufarbeitung wie in IV. 1. angegeben.

b) Hydroxylamin und $AlCl_3$

Zu der in a) aus 14 und Hydroxylamin erhaltenen türkisgrünen Lösung werden bei -35°C 6,7g (0,05 Mol) wasserfreies $AlCl_3$ in fester Form zugegeben. Die Farbe geht langsam in goldgelb über. Weitere Aufarbeitung wie in IV. 1. angegeben.

c) p-Tosylamid und $AlCl_3$

Zu der nach III. 1. hergestellten Lösung von 14 wird bei -35°C eine Lösung von 4,28g (0,025 Mol) p-Tosylamid in 50 ml Dichlormethan getropft. Keine Farbänderung. Nach Zugabe von 3,35g (0,025 Mol) festem wasserfreien $AlCl_3$ wird die Lösung gelbbraun. Weitere Aufarbeitung wie in IV. 1. angegeben.

Wegen der schlechten Löslichkeit von p-Tosylamid in Dichlormethan wird die Reaktion auch in Tetrahydrofuran wie folgt durchgeführt:

Eine Lösung von 14 wird wie in III. 1. beschrieben, nur mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, hergestellt. Die grüne Farbe von 14 tritt hier erst bei kurzem Erwärmen auf +10°C auf. Nach Kühlen auf -30°C wird eine Lösung von 4,28g (0,025 Mol) p-Tosylamid in 20 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Keine Farbänderung. Nach Zugabe von 3,35g (0,025 Mol) festem, wasserfreien $AlCl_3$ wird die Lösung tiefoliv. Dann wird mit 20 ml Wasser hydrolysiert und weiter wie in IV. 1. beschrieben aufgearbeitet.

1-Chlorhexin-1

GC-MS: m/e = 116 (M^+, 1 Cl, 3)

41 (100)	44 (44)	53 (26)
81 (92)	67 (38)	77 (20)
43 (77)	79 (37)	73 (20)
27 (60)	51 (31)	101 (1 Cl, 15)
39 (49)	65 (28)	

V Umsetzung von Lithiumalkiniden mit p-Tosylazid bzw. N_2O

1. Umsetzung der Lithiumalkinide mit p-Tosylazid und HCl-Gas

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 250 ml DRK mit N_2-Einleitung, Blasenzähler, Innenthermometer und magnetischem Rührer wird zu einer auf -40°C gekühlten Suspension von Hexinyllithium bzw. zu einer auf -60°C gekühlten Suspension von Trifluorpropinyllithium in 150 ml Ether die berechnete Menge p-Tosylazid (wie jeweils angegeben) als Lösung in 20 ml Ether zugetropft. Bei der Umsetzung von Hexinyllithium wird dann kurz auf +5°C er-

wärmt und wieder auf -40°C gekühlt. Anschließend wird je nach Versuchsdurchführung entweder 5 - 10 Minuten lang ein lebhafter HCl-Strom durch die Lösung geleitet oder eine auf -60°C gekühlte gesättigte etherische HCl-Lösung im Überschuß schnell zugegeben. Danach wird wie in IV. 1. beschrieben aufgearbeitet.

a) Hexinyllithium

Ansatz: 5,29g (0,06 Mol) Hexinyllithium
11,83g (0,06 Mol) p-Tosylazid

Bei der Umsetzung mit p-Tosylazid wird die Lösung gelb und relativ klar. Die HCl-Einleitung führt zu einer Trübung der Lösung.

Saure Produkte: vor allem p-Tosylamid; Capronsäure fehlt.

Neutrale Produkte:

1-p-Tosyl-5-butyl-1,2,3-triazol (24)

Smp. 63,5-63,9°C

^{1}H-NMR:	0,7-2,0	(m, 7 H, $CH_3(CH_2)_2$)
($CDCl_3$)	2,43	(s, 3 H, Aryl H)
	2,8-3,15	(m, 2 H, Allyl H)
	7,3-8,1 und 7,41	(m, 4 H, Aryl H, und s, 1 H, Vinyl H)
IR:	1490, 1590 (arom. C=C), 1180, 1195, 1390	
(KBr)	(SO_2)	

MS: m/e = 279 (M^+, 4)

155 (100)	137 (67)	144 (12)
139 (95)	140 (26)	156 (11)
91 (95)	89 (20)	
96 (96)	118 (18)	

1-H-5-Butyl-1,2,3-triazol (25)

GC-MS: m/e = 125 (M^+, 3)

83 (100)	41 (18)	54 (12)
96 (22)	43 (14)	:
82 (20)	27 (13)	110 (4)

2-Oxohexanalhydrazon (29)

GC-MS: m/e = 128 (M^+, 22)

57 (100)	58 (38)	29 (25)
71 (85)	41 (35)	86 (18)
85 (74)	43 (35)	

2-Oxohexanal (30)

GC-MS: m/e = 114 (M^+, 100)

43 (90)	71 (29)	42 (14)
85 (55)	86 (21)	29 (12)
57 (43)	56 (21)	
41 (35)	70 (17)	

b) Trifluorpropinyllithium

Ansatz: 5,00g (0,05 Mol) Trifluorpropinyllithium
9,86g (0,05 Mol) p-Tosylazid

Bei der Zugabe von p-Tosylazid tritt für mehrere Sekunden eine orange Farbe auf, die in hellgelb übergeht. Dann wird, je nach Versuchsdurchführung, entweder 5 Minuten lang ein lebhafter HCl-Strom eingeleitet oder, solange die Lösung noch orange ist, eine auf -60°C vorgekühlte gesättigte etherische HCl-Lösung schnell zugegeben.

Die sauren Produkte bestehen im Wesentlichen aus p-Tosylamid.

2. Umsetzung der Lithiumalkinide mit p-Tosylazid und Salzsäure

Die Umsetzung der Lithiumalkinide mit p-Tosylazid erfolgt nach der in V. 1. angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift. Im Anschluß wird die Reaktionslösung mit einer auf die gleiche Temperatur vorgekühlten Mischung von 60 ml Methanol, 30 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in IV. 1. angegeben, zum Teil auch ohne Abtrennung saurer Produkte.

a) Hexinyllithium

Ansatz: wie in 1a)

Saure Produkte: u.a. p-Tosylamid und nach Behandlung mit Diazomethan

N-Methyl-di-p-tosylamid

GC-MS: m/e = 339 (M^+, 15)

155 (100)	120 (48)	164 (15)
91 (90)	92 (26)	156 (13)
163 (90)	285 (23)	

Neutrale Produkte:

Butylketen-N-p-tosylimid (27)

GC-MS: m/e = 251 (M^+, 3)

91 (100)	39 (7)	156 (6)
155 (80)	41 (7)	157 (5)
92 (7)	65 (6)	27 (5)

5-Decen-5,6-dicarbonsäuredinitril (28)

GC-MS: m/e = 190 (M^+, 10)

105 (100)	147 (45)	175 (20)
106 (78)	133 (42)	119 (20)
148 (77)	161 (34)	
43 (51)	56 (32)	

2-Methoxyhexanal (31)

GC-MS: m/e = 130 (M^+, 1)

57 (100)	29 (16)	101 (5)
41 (24)	56 (16)	43 (5)
87 (17)	58 (7)	

p-Toluolsulfonsäureethylester

GC-MS: m/e = 200 (M^+, 36)

91 (100)	65 (31)	108 (14)
155 (60)	172 (17)	89 (10)
92 (37)	107 (15)	

b) Trifluorpropinyllithium

Ansatz: wie in 1b)

1-H-5-Trifluormethyl-1,2,3-triazol (32)

GC-MS: m/e = 137 (M^+, 7)

84 (100)	55 (34)	85 (8)
56 (98)	42 (18)	27 (8)
41 (42)	39 (14)	83 (7)
69 (36)	54 (8)	

3,3,3-Trifluorpropanal

GC-MS: m/e = 112 (M^+, 40)

55 (100)	70 (57)	42 (40)
41 (87)	56 (55)	85 (20)
43 (72)	69 (50)	57 (20)

3. Umsetzung von Hexinyllithium mit N_2O

In einem 250 ml DRK mit N_2-Einleitung, Blasenzähler, Innenthermometer und magnetischem Rührer wird eine Suspension von 4,40g (0,05 Mol) Hexinyllithium in 150 ml Ether hergestellt und durch diese -je nach Versuchsdurchführung-

30 Minuten bei -30°C, 1 h bei +20°C und 2 h bei +20°C ein lebhafter N_2O-Strom geleitet. Dann wird ein Mischung von 40 ml Methanol, 30 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure zugetropft und in der in IV. 1. angegebenen Weise aufgearbeitet. Saure Produkte waren durch GC nicht nachweisbar.

VI Darstellung bzw. Versuche zur Darstellung von 1-Chlor-1-p-tosylazohexen-1 (41), 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) und 1-Chlor-2-p-methoxyphenyl-1-p-tosylazoethen (118)

1. Darstellung der Säurehydrazide 38, 44 und 115

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 2l RK werden 93,12g (0,5 Mol) p-Tosylhydrazid in 1,5l Dichlormethan gelöst und eine Lösung von 0,25 Mol des α-Bromsäurechlorids in 150 ml Dichlormethan langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Es entsteht ein weißer Brei, den man 2 h unter gelegentlichem Umschütteln stehen läßt. Dann wird abgesaugt und der Niederschlag mit Dichlormethan gewaschen.

Zur Darstellung der Hydrazide 38 und 44 wird das Filtrat über Nacht in den Gefrierschrank gestellt und am nächsten Tag das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit wenig Dichlormethan gewaschen.

Zur Darstellung des Hydrazids 115 wird das Filtrat auf etwa 1l eingeengt und langsam unter Rühren 5l Petrolether 30/50

zugegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und, wenn notwendig, durch erneutes Lösen in Dichlormethan und Ausfällen mit Petrolether 30/50 umkristallisiert.

Anschließend werden die Hydrazide im Vakuum bei 40°C getrocknet.

2-Bromcapronsäure-p-tosylhydrazid (38)

Smp. 147-149°C (Zersetzung) Ausbeute 72,7g (80%)

^{1}H-NMR:	0,6-2,2	(m, 9 H, C_4H_9)
(d_6-DMSO)	2,43	(s, 3 H, Aryl CH_3)
	4,26	(t, 1 H, CHBr)
	7,2-7,9	(m, 4 H, Aryl H)
	10,1 und 10,6	(s, breit, je 1 H, 2 NH)
IR:	815 (arom. C=C), 1095, 1165, 1350 (SO_2)	
(KBr)	1700 (C=O), 3100, 3340 (N-H)	
Elementaranalyse:	C 43,04 (42,98), H 5,31 (5,27), Br 23,87 (22,0), N 7,69 (7,71), S 9,89 (8,83)	

Bromphenylessigsäure-p-tosylhydrazid (44)

Smp. 175,5-176°C (Zersetzung) Ausbeute 75,2g (78,5%)

^{1}H-NMR:	2,38	(s, 3 H, Aryl CH_3)
(d_6-DMSO)	5,45	(s, 1 H, CHBr)
	7,0-7,8 und 7,32	(m, 4 H, und s, 5 H, Aryl H)
	10,0 und 10,7	(s, breit, je 1 H, 2 NH)
IR:	820 (arom. C=C), 1085, 1175, 1190, 1370	
(Lösung in CH_2Cl_2)	(SO_2), 1495, 1595 (arom. C=C), 1725 (C=O), 3360 (N-H)	
Elementaranalyse:	C 47,24 (47,01), H 3,90 (3,94), Br 20,67 (20,85), N 7,20 (7,31), S 8,14 (8,37)	

Brom-p-methoxyphenylessigsäure-p-tosylhydrazid (115)

Smp. 112,0°C (Zersetzung) Ausbeute 88,3g (85,4%)

^{1}H-NMR:	2,33	(s, 3 H, Aryl CH_3)
(d_6-DMSO)	3,78	(s, 3 H, OCH_3)
	5,41	(s, 1 H, CHBr)
	6,7-7,8	(m, 8 H, Aryl H)
	9,7 und 10,7	(s, breit, je 1 H, 2 NH)
IR:	1040, 1170, 1355 (SO_2), 1700 (C=O),	
(KBr)	3340 (N-H)	

Elementaranalyse: C 48,40 (48,13), H 4,86 (4,80), Br 20,29 (20,01), N 6,93 (7,02), S 8,28 (8,03)

2. Darstellung bzw. Versuche zur Darstellung der Sulfone 40, 45 und 116

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 500 ml DRK werden 0,05 Mol des Säurehydrazids und 10,41g (0,05 Mol) PCl_5 in 200 ml trockenem Dichlormethan 2 h unter Rückfluß und magnetischem Rühren gekocht. Die zunächst trübe Lösung wird nach kurzer Zeit klar. Bei der Umsetzung von 44 kann die Lösung durch elementares Brom rot werden, bei der Umsetzung von 116 wird regelmäßig Brom frei. Anschließend wird eine Lösung von 14,10g (0,15 Mol) Phenol in 50 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur zugetropft, wobei HCl frei wird, und danach noch solange trockenes Methanol (ca. 2-3 ml) zugetropft, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Dann werden Dichlormethan und Methanol am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand in ca. 50 ml Dichlormethan gelöst und das gewünschte

Produkt durch vorsichtige Zugabe von Petrolether 30/50 und, wenn nötig, durch Kühlen auskristallisiert. Dann wird unter N_2 und Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, der weiße Niederschlag mit einer kleinen Menge einer Mischung von 30% Dichlormethan und 70% Petrolether 30/50 gewaschen und bei 40°C im Vakuum getrocknet.

4-Brom-3-chlor-1,2-diaza-2-octenyl-p-tolylsulfon (40)

Smp. 85,5°C — Ausbeute 8,6g (45%)

^{1}H-NMR:	0,6-2,3	(m, 9 H, C_4H_9)
($CDCl_3$)	2,43	(s, 3 H, Aryl CH_3)
	4,64	(t, 1 H, CHBr)
	7,2-8,0	(m, 4 H, Aryl H)
	8,35	(s, breit, 1 H, NH)
IR:	820 (arom. C=C), 1060, 1175, 1200, 1365	
(KBr)	(SO_2), 1500, 1605 (arom. C=C), 1665 (C=N),	
	3215 (N-H)	
Elementaranalyse:	C 41,05 (40,90), H 4,84 (4,75), Halogene	
	29,21 (30,22), N 7,40 (7,34), S 8,76 (8,40)	

4-Brom-3-chlor-4-phenyl-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolylsulfon (45)

Smp. 131,5°C (Zersetzung) — Ausbeute 15,75g (78,4%)

^{1}H-NMR:	2,40	(s, 3 H, Aryl CH_3)
($CDCl_3$)	5,79	(s, 1 H, CHBr)
	7,2-8,0 und 7,35	(m, 4 H und s, 5 H, Aryl H)
	8,38	(s, breit, 1 H, NH)
IR:	1060, 1180, 1195, 1360 (SO_2), 1500, 1605	
(KBr)	(arom. C=C), 1635 (C=N), 3210 (N-H)	
Elementaranalyse:	C 44,71 (44,85), H 3,41 (3,51), Halogene	
	29,06 (28,72), N 6,46 (6,97), S 7,96 (7,98)	

4-Brom-3-chlor-4-p-methoxyphenyl-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolylsulfon (116)

Es gelingt nicht, aus der Reaktionslösung durch Zugabe von Petrolether 30/50 oder durch Kühlung das Produkt auszukristallisieren.

Vor der Phenolzugabe gibt das Rohprodukt das folgende ^{1}H-NMR-Spektrum:

^{1}H-NMR:	2,47	(s, 3 H, Aryl CH_3)
($CDCl_3$)	3,81	(s, 1 H, OCH_3)
	5,5-5,73	(breit, 1 H, CHBr)
	6,7-8,2	(m, 8 H, Aryl H)

Nach der Zugabe von Phenol und Methanol gibt das Rohprodukt das folgende ^{1}H-NMR-Spektrum:

^{1}H-NMR:	2,44	(s, 3 H, Aryl CH_3)
($CDCl_3$)	3,77	(s, 3 H, OCH_3)
	5,02	(s, 1 H, CHBr ?)
	6,5-8,1	(m, etwa 18 H, Aryl H)
	9,45	(s, breit, 1 H, NH)

Es konnte kein Reaktionsprodukt identifiziert werden. Es wird vermutet, daß u.a. 3-Chlor-4-p-methoxyphenyl-4-phenoxy-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolylsulfon (117) entstanden ist.

3. Darstellung bzw. Versuche zur Darstellung der Azoalkene 41, 46 und 118

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 1l RK werden 0,025 Mol der betreffenden Ausgangsverbindung (40 oder 45) in 500 ml trockenem Ether gelöst und eine Lösung von 3,48 ml (0,025 Mol) Triethylamin in 20 ml Ether unter Rühren zugetropft. Dann wird abgesaugt

und der Niederschlag mit Ether gewaschen. Das Filtrat darf nicht erneut trübe werden; wenn das der Fall ist, muß das überschüssige Triethylamin durch kurzes Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entfernt werden, danach wird die Etherphase sofort mit $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wird auf ein Volumen von etwa 30 ml eingeengt und, wenn nötig, gekühlt, wobei das Azoalken auskristallisiert. Es wird abgesaugt und mit wenig Ether gewaschen, zum Schluß wird das Produkt bei 40°C im Vakuum getrocknet.

1-Chlor-1-p-tosylazohexen-1 (41)

Bei der Zugabe des Triethylamins tritt zunächst eine zitronengelbe Farbe auf, die von 41 herrührt, aber nach etwa einer halben Minute wieder verschwindet und in bräunlich übergeht. Ferner entsteht ein weißer Niederschlag von Triethylammoniumbromid.

Wird die Reaktion bei -70°C ausgeführt, bleibt die Lösung gelb. Versuche, das Azoalken 41 durch Absaugen über eine gekühlte Nutsche vom Ammoniumsalz abzutrennen, scheitern jedoch. Ebenso entfärbt sich die Lösung beim Erwärmen auf -30°C.

Die jeweils verbleibende trübe bräunliche Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt und in der wäßrigen Phase das Bromidion mit $AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung als hellgelbes AgBr nachgewiesen. Die organische Phase wird eingeengt und durch SC (Kieselgel/Chloroform) untersucht. Man erhält keine sauberen Fraktionen, es können keine Produkte aufgeklärt werden.

1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46)

Orange Kristalle

Smp. 101,5°C (Zersetzung) Ausbeute 7,30g (91%)

^{1}H-NMR:	2,49	(s, 3 H, Aryl CH_3)
($CDCl_3$)	7,2-8,1	(m, 10 H, Aryl H und Vinyl H)

IR: 1085, 1170, 1185, 1350 (SO_2), 1490, 1595
(Lösung in CH_2Cl_2) (arom. C=C), 1695 (vinyl. C=C)

MS: m/e = 292 ($M^+ - N_2$, 1Cl, 21)
(20 eV) 123 (100) 124 (47) 136 (1Cl, 30)
246 (95) 158 (1Cl, 43) 202 (27)
91 (64) 125 (1Cl, 37) 204 (25)
139 (62) 155 (32)

MS: 320 (M^+, 1Cl)
(FD)

Elementaranalyse: C 55,88 (56,16), H 3,96 (4,08), Cl 11,32 (11,05), N 8,61 (8,73), S 9,98 (10,00)

1-Chlor-2-p-methoxyphenyl-1-p-tosylazoethen (118)

Da das Ausgangsprodukt 116 nicht rein herstellbar war, wurde das Rohprodukt zusammen mit dem Phosphorsäuretriphenylester in 500 ml Ether gelöst und die berechnete einmolare Menge Triethylamin in etherischer Lösung zugetropft. Es entsteht eine orange Farbe, die die Bildung von 118 vermuten läßt. Es wird kurz mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, mit $MgSO_4$ getrocknet und durch SC aufgearbeitet. Auf Kieselgel/Chloroform zersetzt sich das orange Produkt teilweise, auch die Trennung mit Florisil/Chloroform, Florisil/Essigsäuremethylester oder Polyamid SC 6 - AC (Macherey-Nagel)/Chloroform ergibt kein sauberes Produkt.

Durch SC mit Florisil/Essigsäuremethylester erhält man ein oranges Rohprodukt mit dem folgenden ^{1}H-NMR-Spektrum:

^{1}H-NMR:	2,40	(s, breit, Aryl CH_3)
($CDCl_3$)	3,77	(s, sehr uneinheitlich, OCH_3)
	6,6-8,1	(m, Aryl H und Vinyl H)

VII Versuche zur Darstellung von 1-p-Tosylazohexin-1 (42) und 2-Phenyl-1-p-tosylazoacetylen (51) durch basische Chlorwasserstoffeliminierung aus den Azoalkenen 41 bzw. 46

1. Umsetzungen von 4-Brom-3-chlor-1,2-diaza-2-octenyl-p-tolylsulfon (40) mit 2 Mol Triethylamin

Wegen der Unbeständigkeit des Azoalkens 41 wird dieses aus 40 direkt während der Umsetzung hergestellt.

1,15g (0,003 Mol) des Sulfons 40 werden in 100 ml Ether gelöst und eine Lösung von 0,835 ml (0,006 Mol) Triethylamin in 10 ml Ether unter Rühren zugetropft. Die Lösung wird zunächst gelb infolge Bildung von 41 und entwickelt weißen Niederschlag, dann wird sie blaßbraun.

Wenn man die Lösung absaugt, zeigt das IR-Spektrum des Filtrats keine C-C-Dreifachbindungsschwingung; nur in einem Fall wurde eine Schwingung bei etwa 2275 cm^{-1} beobachtet, deren Herkunft nicht aufgeklärt werden konnte.

Trennt man die Ammoniumsalze durch Ausschütteln mit Wasser ab und engt ein, so bleiben 0,62g (65%, bezogen auf vollständige HCl- und HBr-Abspaltung) ^{1}H-NMR-spektroskopisch sauberer Rückstand zurück.

Das Chlorid- und das Bromidion werden nebeneinander nachgewiesen:

- durch fraktionierende Fällung mit $AgNO_3$ (die ersten Fraktionen sind hellgelb, die letzten weiß);
- durch Digerieren des Niederschlags der Silberhalogenide mit $(NH_4)_2CO_3$-Lösung und erneutes Ausfällen von AgCl aus der angesäuerten Lösung mit $AgNO_3$;
- durch Oxidation von Br^- mit $KMnO_4$ und Nachweis von Cl^- als AgCl.

Die mit Wasser ausgeschüttelte organische Phase wird säulenchromatographiert (Kieselgel/Chloroform). Man erhält keine einheitlichen Fraktionen, es können keine Produkte identifiziert werden.

2. Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) mit Basen

Die Umsetzungen von 46 mit Basen werden in Ether durchgeführt, da Triethylammoniumhalogenide in Dichlormethan und Chloroform löslich sind und da Methyl- und Butyllithium mit chlorierten Lösungsmitteln in Reaktion treten.

1,28g (0,004 Mol) 46 werden in 100 ml Ether gelöst und (bei Zugabe von Alkyllithiumverbindungen unter N_2) die berechnete einmolare Menge der betreffenden Base als Lösung in 10 ml Ether (Butyllithium in Hexan) bei der jeweiligen Reaktionstemperatur zugetropft.

Triethylamin

46 reagiert mit Triethylamin bei Raumtemperatur relativ schnell, unter $0^{\circ}C$ ziemlich langsam und bei $-30^{\circ}C$ gar nicht. Bei der Reaktion wird die Lösung trübe gelbbraun.

Mit Wasser läßt sich Triethylammoniumchlorid (0,51g ≙ 93%) ^{1}H-NMR-spektroskopisch sauber extrahieren, das in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ als AgCl nachgewiesen wird.

Die organische Phase zeigt bei manchen Versuchen nach Einengen eine IR-Schwingung bei 2260 cm^{-1} (Lösung in Dichlormethan).

Die eingeengte organische Phase wird durch SC und präparative DC (Kieselgel/Dichlormethan oder Kieselgel/Essig-

säuremethylester) in mehrere Fraktionen zerlegt, von denen keine mehr im IR-Spektrum eine Dreifachbindungsschwingung aufweist. Die Untersuchungen der Fraktionen durch IR- oder ^{1}H-NMR-Spektroskopie lieferten keinen genaueren Aufschluß. Durch MS sind p-Tosylchlorid, p-Tosylamid, p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester (49) und wahrscheinlich Di-p-tosylamid und 1-Chlor-2-phenylethenyl-p-tolylsulfon (50) durch ihre markanten M^+-Signale nachweisbar.

Durch Zusatz von Cyclopentadien oder Tetraphenylcyclopentadienon vor der Aminzugabe konnten keine Cycloadditionsprodukte durch DC und ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Ethyldicyclohexylamin, Butyllithium

Wie bei der Zugabe von Triethylamin wird die Lösung braun, ein IR-Spektrum der Produkte zeigt keine Dreifachbindungsschwingung. Die Produkte werden nicht weiter untersucht.

DBU

Beim Zutropfen von DBU fällt sofort ein voluminöser schmutzigroter Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Ether gewaschen. Beim Einengen des Filtrats bleibt keine sichtbare Menge an Rückstand zurück. Das IR-Spektrum des Niederschlags zeigt keine Dreifachbindungsschwingung. Keine weitere Untersuchung.

Methyllithium

Die Umsetzung mit Methyllithium bei 0°C führt zu einer tiefvioletten Lösung, deren Farbe nach einigen Minuten in weinrot übergeht. Bei -30°C ist die violette Lösung stabil. Die Anwesenheit von LiOH scheint die Reaktion zu begünstigen, ganz frisches Methyllithium gibt die violette Farbe weniger intensiv.

Die violette Lösung wird unter N_2 schnell bei $0^{\circ}C$ über Glaswolle filtriert, dann auf $-30^{\circ}C$ gekühlt. Ein bei $-20^{\circ}C$ aufgenommenes IR-Spektrum (Abbildung 3, Seite 47) zeigt im C-C-Dreifachbindungsbereich Schwingungen bei etwa 2155, 2190 und 2270 cm^{-1}. Die beiden ersten liegen etwa in dem für stabile Azoalkine angegebenen Bereich[7]).

Die Zugabe einer Mischung von 10 ml Wasser und 10 ml Aceton zur violetten Lösung führt zu einer weinroten Farbe; nach Abtrennen und Trocknen der organischen Phase wird bis zur Trockene eingeengt. Im IR-Spektrum (Lösung in Dichlormethan) sind C=O- und N-H-Schwingungen nur sehr schwach zu sehen.
Die Zugabe von Cyclopentadienon zur violetten Lösung liefert keine durch DC oder ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachweisbaren neuen Produkte.

VIII Umsetzungen von 40 und 46 mit Lewissäuren

1. Umsetzung von 40 mit $AlCl_3$ bzw. mit Triethylamin und $AlCl_3$

In einem 100 ml DRK mit N_2-Einleitung, Blasenzähler und Innenthermometer werden 1,15g (0,003 Mol) 40 in 50 ml Ether gelöst und auf $-70^{\circ}C$ gekühlt. Dann wird entweder ein Überschuß (ca. 2g) festes $AlCl_3$ oder zunächst 0,42 ml (0,003 Mol) Triethylamin und dann ein Überschuß (ca. 3g) festes $AlCl_3$ zugegeben. In beiden Fällen ist die Lösung nach der $AlCl_3$-Zugabe farblos. Anschließend wird mit einer Mischung von 10 ml Methanol und 5 ml Wasser hydrolysiert.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Abschnitt IV. 1. beschrieben. Es sind keine Produkte nachweisbar, die auf die Existenz eines 1-Hexinyldiazoniumions (17) schließen lassen.

2. Umsetzung von 46 mit Methyllithium und $AlCl_3$ bzw. $SbCl_5$

In einem 250 ml DRK mit N_2-Einleitung, Blasenzähler und Innenthermometer werden 1,28g (0,004 Mol) 46 in 100 ml Ether gelöst und 2,50 ml einer 5%igen etherischen Methyllithiumlösung bei 0^oC zugetropft. Dann wird durch ein mit Glaswolle gefülltes gewinkeltes Rohr in einen anderen DRK filtriert und nach Kühlen auf -60^oC die berechnete zweimolare Menge der betreffenden Lewissäure ($AlCl_3$ als Etherat zugetropft) zugegeben.

Mit $SbCl_5$ entsteht eine rotbraune Lösung. Beim Erwärmen auf -30^oC vertieft sich die rote Farbe, dann scheidet sich ein rotbraunes harziges Öl ab.

Mit $AlCl_3$ wird die Lösung bei -50^oC zunächst hellrot, dann scheidet sich ein rotbraunes harziges Öl ab, während sich die Lösung entfärbt. Mit α-Naphthol erfolgt keine Farbreaktion.

Keine weitere Untersuchung.

3. Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$

In einem 100 ml DRK mit N_2-Einleitung, Blasenzähler, Innenthermometer und Tropftrichter werden 1,28g (0,004 Mol) 46 in 40 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf die jeweilige Reaktionstemperatur gekühlt. Eine Lösung von 1,02 ml (0,008 Mol) frisch destilliertem $SbCl_5$ in 5 ml Dichlormethan

wird langsam zugetropft. Man erhält so bei -20°C bis -30°C eine olivgrüne Lösung, die sich ab etwa -15°C dunkler färbt und N_2 entwickelt, bei -70°C eine orangerote Lösung, die ab etwa -60°C gelbbraun wird und N_2 entwickelt.

(Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen wird die Umsetzung mit dem halben Ansatz bei -25°C in etwa 7 ml Dichlormethan durchgeführt.)

4. Weitere Umsetzungen mit der nach 3. erhaltenen Lösung

(Die Reaktionstemperatur der Umsetzung von 46 mit $SbCl_5$ wird jeweils in Klammern angegeben.)

a) CCl_4 (-25°C)

Setzt man 46 mit $SbCl_5$ in 20 ml Dichlormethan in einem 250 ml DRK um und gibt 150 ml CCl_4 zu, fällt ein olivgrüner Niederschlag aus. Beim Absaugen unter N_2 durch eine gekühlte Nutsche verwandelt sich der im ersten Moment olivgrüne Niederschlag sofort in ein schwarzes Harz.

^{1}H-NMR-Spektrum des Harzes:

(d_6-DMSO)	2,4	(breit, schwach)
	6,5	(breit)
	7,1-8,1	(breit)

^{1}H-NMR-Spektrum des Filtrats:

($CDCl_3$)	2,4	(s, 3 H, Aryl CH_3)
	7,1-7,9	(m, 4 H, Aryl H)
	12,0	(s, 2 H)

Das Filtrat wird eingeengt und säulenchromatographiert (Kieselgel/Dichlormethan). Man erhält als einziges Produkt p-Tosylchlorid (0,54g ≙ 71% der theoretisch möglichen Menge).

b) Methanol, Wasser, Methanol-Wasser-Gemisch

($-20^{\circ}C$, $-30^{\circ}C$, $-60^{\circ}C$, $-70^{\circ}C$)

Zu der nach 3. erhaltenen Lösung werden je nach Versuchsdurchführung getropft:
10 ml Methanol oder ein Gemisch von:
5 ml Methanol und 5 ml Wasser;
10 ml Methanol, 5 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure;
5 ml Wasser und 5 ml Tetrahydrofuran;
5 ml Wasser, 5 ml konz. Salzsäure und 10 ml Tetrahydrofuran.

Dann wird auf Raumtemperatur erwärmt, die organische Phase abgetrennt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Bei der Umsetzung mit reinem Methanol wird kurz zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit $MgSO_4$ getrocknet. Danach wird entweder direkt gaschromatographisch untersucht oder in der in Abschnitt IV. 1. beschriebenen Weise aufgearbeitet und auf saure und neutrale Produkte getrennt untersucht. (Die sauren Produkte werden stets mit Diazomethan verestert.)

Produkte der Umsetzungen mit Methanol:

1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (50)

GC-MS: m/e = 292 (M^+, 1Cl, 37)
136 (1Cl, 100) 65 (23) 77 (12)
139 (49) 137 (1Cl, 19) 113 (11)
102 (38) 51 (15) 75 (9)
91 (37) 125 (13)

1-Chlor-2-phenylacetylen (56)

GC-MS: m/e = 136 (M^+, 1Cl, 100)
101 (50) 74 (28) 36 (1Cl, 16)
40 (43) 50 (21) 29 (9)
100 (32) 43 (21) 137 (9)
75 (31) 51 (16) 84 (1Cl, 9)

MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichsprobe.

Alkenylether 61, 64, 67 und 71

Die Massenspektren werden nicht einzeln zugeordnet.

GC-MS (CI): m/e = 164 (M^+ von 61, 39) und
168 (M^+ von 64, 67 oder 71, 1Cl, 39)

42 (100)	56 (48)	58 (23)
41 (92)	134 (39)	74 (20)
40 (55)	53 (33)	46 (15)
44 (53)	68 (25)	

(Die beiden Alkenylether wurden gaschromatographisch nicht vollständig voneinander getrennt.)

GC-MS (CI): m/e = 168 (M^+ von 64, 67 oder 71, 1Cl, 7)

42 (100)	56 (47)	132 (11)
41 (93)	54 (37)	55 (8)
39 (73)	68 (23)	117 (7)
40 (55)	58 (21)	52 (7)
44 (54)	46 (14)	

GC-MS: m/e = 168 (M^+ von 64, 67 oder 71, 1Cl, 35)

105 (100)	91 (29)	106 (17)
77 (57)	104 (29)	76 (15)
103 (54)	50 (28)	124 (1Cl, 13)
51 (43)	21 (21)	133 (12)
40 (37)	63 (19)	

2-Chlor-1-phenylethanon (65)

MS: m/e = 154 (M^+, 1Cl, 65)

105 (100)	106 (85)	65 (45)
77 (95)	78 (69)	75 (35)
51 (92)	76 (52)	89 (24)
50 (92)	74 (50)	49 (24)
91 (90)	39 (45)	62 (20)

MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichsprobe.

1,2-Dichlor-2-phenylethen (70)

Das Produkt ist nach MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichssubstanz 70 Z

GC-MS von 70 E:

m/e = 172 (M^+, 2Cl, 30)

40 (100)	137 (1Cl, 43)	101 (22)
44 (94)	102 (41)	55 (17)

GC-MS von 70 Z:

m/e = 172 (M^+, 2Cl, 39)

40 (100)	102 (65)	68 (20)
44 (95)	76 (31)	
137 (1Cl, 88)	101 (29)	

1,1-Dichlor-2-phenylethen (74)

GC-MS: m/e = 172 (M^+, 2Cl, 96)

102 (100)	51 (41)	74 (24)
101 (56)	39 (28)	75 (22)
137 (1Cl, 52)	136 (1Cl, 26)	77 (20)
86 (41)	50 (25)	68 (19)

MS und Retentionszeit weder mit 70 E noch mit 70 Z identisch.

(1-Chlor-2-phenylethenyl)-p-tolylthioether (81)

GC-MS: m/e = 260 (M^+, 1Cl, 99)

91 (100)	134 (62)	102 (44)
225 (83)	65 (54)	135 (44)
210 (69)	40 (54)	192 (42)
77 (65)	51 (49)	123 (36)
181 (63)	39 (45)	

1-Chlor-2-p-methoxyphenylacetylen (82)

GC-MS: m/e = 166 (M^+, 1Cl, 11)

107 (100)	77 (30)	105 (11)
79 (74)	51 (23)	

(Substanz gaschromatographisch nur schlecht getrennt von 70 Z.)

1-(1-Chlor-2-phenylethenyl)-4-(2-chlor-2-methoxyethenyl) benzol (83)

GC-MS: m/e = 304 (M^+, 2Cl, 16)

77 (100)	89 (33)	125 (1Cl, 15)
104 (64)	81 (31)	269 (14)
150 (1Cl, 55)	90 (26)	219 (13)
51 (41)	117 (23)	234 (13)
121 (39)	39 (23)	203 (11)
103 (39)	63 (17)	255 (10)
116 (35)	151 (1Cl, 16)	

Chlor-[p-(1-chlor-2-phenylethenyl)phenyl]essigsäure-methylester (87)

GC-MS: m/e = 320 (M^+, 2Cl, 22)

261 (2Cl, 100)	190 (29)	226 (1Cl, 10)
189 (43)	94 (16)	225 (1Cl, 8)
178 (32)	165 (14)	
191 (30)	95 (10)	

1-Chlor-2-phenylethen (89)

Das E- und Z-Isomere werden etwa in gleicher Menge gebildet, die Massenspektren sind ähnlich und werden nicht einzeln zugeordnet.

GC-MS: m/e = 138 (M^+, 1Cl, 83)

103 (100)	51 (42)	78 (12)
77 (42)	102 (17)	74 (10)

und m/e = 138 (M^+, 1Cl, 77)

103 (100)	77 (31)	50 (15)
51 (42)	102 (15)	74 (12)

p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester (49)

GC-MS: m/e = 278 (M^+, 24)

91 (100)	124 (24)	44 (19)
139 (59)	92 (23)	261 (18)
40 (59)	105 (22)	155 (14)
64 (24)	77 (21)	214 (13)

Di-p-tolyldisulfid (84)

GC-MS: m/e = 246 (M^+, 39)

123 (100)	39 (12)	78 (6)
79 (20)	122 (9)	69 (6)
77 (20)	121 (8)	
124 (13)	91 (6)	

Di-p-tolylthioether

GC-MS: m/e = 214 (M^+, 75)

91 (100)	65 (40)	79 (16)
40 (99)	181 (16)	85 (15)

p-Toluolsulfinsäuremethylester

GC-MS: m/e = 170 (M^+, 41)

139 (100)	44 (15)	107 (7)
65 (39)	77 (15)	:
40 (38)	111 (11)	121 (5)
91 (33)	67 (10)	:
39 (18)	:	155 (3)

MS und Retentionszeit sind nicht mit Methyl-p-tolylsulfon identisch.

Methoxy-phenylessigsäuremethylester (85)

MS: m/e = 180 (M^+, 12)

121 (100)	122 (41)	90 (13)
78 (71)	51 (16)	150 (13)
91 (57)	89 (15)	79 (11)
105 (50)	136 (14)	

MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichsprobe.

Chlor-phenylessigsäuremethylester (86)

GC-MS: m/e = 184 (M^+, 1Cl, 29)

125 (1Cl, 100)	91 (15)	77 (10)
44 (43)	40 (15)	106 (8)
89 (18)	63 (12)	
105 (17)	126 (1Cl, 12)	

Bei den Umsetzungen mit Methanol basisch abgetrennte und mit Diazomethan veresterte Produkte:

Benzoesäuremethylester

GC-MS: m/e = 136 (M^+, 37)

105 (100)	51 (12)	40 (9)
77 (37)	106 (9)	
44 (17)	50 (9)	

MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichsprobe.

Phenylessigsäuremethylester

GC-MS: m/e = 150 (M^+, 55)

91 (100)	59 (10)	41 (7)
44 (23)	88 (8)	119 (5)
40 (12)	65 (8)	

MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichsprobe.

Mandelsäuremethylester

MS: m/e = 166 (M^+, 25)

107 (100)	105 (40)	106 (6)
79 (47)	51 (12)	78 (6)
77 (42)	108 (9)	

MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichsprobe.

Chlor-phenylessigsäuremethylester (86)

GC-MS: vgl. Seite 114

Sonstige, nicht aufgeklärte Produkte, die bei den Umsetzungen mit Methanol in relevanter Menge entstanden:

GC-MS: m/e = 169 (M^+, 1Cl, 6)

75 (100)	105 (6)	125 (1Cl, 4)
91 (14)	76 (5)	:
47 (7)	89 (4)	134 (3)

GC-MS: m/e = 216 (M^+, 2Cl, 60)
102 (100) 125 (1Cl, 75) 121 (50)
101 (90) 168 (1Cl, 60) 137 (1Cl, 45)

GC-MS: m/e = 216 (M^+, 2Cl, 66)
102 (100) 101 (39) 44 (17)
40 (74) 74 (24) 136 (1Cl, 13)
137 (1Cl, 67) 75 (24) :
51 (57) 50 (18) 181 (1Cl, 9)

GC-MS: m/e = 216 (M^+, 2Cl, 10)
40 (100) 125 (1Cl, 22) 36 (17)
44 (37) 137 (1Cl, 21) 38 (17)
102 (24) 69 (17) 181 (2Cl, 10)

GC-MS: m/e = 250 (M^+, 3Cl, 27)
40 (100) 68 (30) 135 (17)
136 (1Cl, 63) 101 (21) 215 (2Cl, 17)
171 (2Cl, 34) 75 (19) 137 (13)
44 (33) 74 (18)
36 (30) 67 (18)

GC-MS: m/e = 250 (M^+, 3Cl, 47)
(252 (100)) 215 (2Cl, 33) 101 (19)
136 (1Cl, 75) 75 (30)
40 (53) 85 (27)
44 (35) 99 (24)

GC-MS: m/e = 364 (M^+, 2Cl, 3)
146 (100) 116 (35) 125 (1Cl, 9)
122 (46) 91 (34) 267 (5)
105 (45) 332 (2Cl, 31) 156 (1Cl, 5)
155 (1Cl, 37) 147 (16) 132 (5)
121 (37) 77 (15) 271 (1Cl, 3)

Produkte der Umsetzungen mit Methanol/Wasser:

Neutrale Produkte:

Die schon bei den Umsetzungen mit Methanol beschriebenen Produkte 50, 56, 65, 70 Z, 74, 81, 89; 49, 84, Di-p-tolylthioether, p-Toluolsulfinsäuremethylester, außerdem p-Tosylchlorid und p-Toluolsulfonsäuremethylester.

Saure Produkte:
(basisch abgetrennt und mit Diazomethan verestert)

p-Methoxyphenylessigsäuremethylester

MS: m/e = 180 (M^+, 28)
121 (100) 77 (7) 78 (6)
122 (11) 91 (6) 51 (3)

MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichsprobe.

Ferner alle bei den Umsetzungen mit Methanol angegebenen Carbonsäuren.

Produkte der Umsetzungen mit Wasser/Tetrahydrofuran:

Neutrale Produkte:

Die schon bei den Umsetzungen mit Methanol beschriebenen Produkte 50, 56, 65, 70 Z, 74, 81, 89; 49, 84, Di-p-tolylthioether und p-Tosylchlorid.

Saure Produkte:
(basisch abgetrennt und mit Diazomethan verestert)

Die schon bei den Umsetzungen mit Methanol angegebenen Produkte Benzoesäuremethylester, Phenylessigsäuremethylester, Mandelsäuremethylester und Chlor-phenylessigsäuremethylester (86).

Die Prüfungen auf Phenylessigsäurechlorid (72) und Phenylessigsäure erfolgten nur durch Retentionszeitvergleich.

c) Anisol (-30°C, -70°C)

Zu der nach 3. erhaltenen Lösung werden 0,43 ml (0,004 Mol) Anisol mit einer Injektionsspritze zugetropft. Bei -70°C keine sichtbare Reaktion, bei -30°C türkisgrüne Lösung. Ab -5°C zunehmend Braunfärbung der türkisgrünen Lösung, bei Raumtemperatur scheidet sich braunes Harz ab. Bei Methanolzusatz verschwindet die türkisgrüne Farbe. Die Produkte werden nicht näher untersucht.

Tropft man eine Lösung von 0,58g (0,004 Mol) α-Naphthol in 10 ml Dichlormethan zu der türkisgrünen Lösung, entsteht eine rote Farbe, die bis etwa -10°C beständig ist. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur sind im DC keine farbigen Produkte mehr sichtbar. Keine weitere Untersuchung.

d) Benzol (-30°C, -60°C)

Die in 3. beschriebene Umsetzung wird in Dichlormethan mit einem Zusatz von 15% Benzol durchgeführt. Bei -60°C keine wesentliche Farbänderung bei der $SbCl_5$-Zugabe, bei -30°C wird die Lösung sofort dunkelolivbraun.

Ein DC der nicht hydrolysierten Produkte (Kieselgel/Dichlormethan) zeigt eine intensiv gelbe Substanz, die sich an der Luft schnell entfärbt. Nach dem Ausschütteln mit Wasser fehlt diese Substanz. Die weitere Untersuchung der nicht hydrolysierten und der hydrolysierten Produkte erfolgt durch GC bzw. durch GC-MS. Durch SC (Kieselgel/Dichlormethan) kann nur Phenyl-p-tolylsulfon abgetrennt und nachgewiesen werden.

Diphenylacetonitril (103)

MS: m/e = 193 (M^+, 100)

165 (91)	51 (22)	40 (17)
166 (46)	164 (18)	115 (15)
192 (29)	194 (17)	77 (15)
89 (24)	163 (17)	62 (15)

MS und Retentionszeit von 103 identisch mit Vergleichsprobe.

Diphenylmethan (104)

GC-MS: m/e = 168 (M^+, 100)

167 (100)	169 (27)	165 (20)
40 (86)	152 (26)	166 (17)
44 (75)	91 (25)	153 (12)

MS stimmt mit einem Vergleichsspektrum[132]) überein.

Chlordiphenylmethan (105)

MS: m/e = 202 (M^+, 1Cl, 5)

167 (100)	166 (17)	163 (6)
165 (43)	83 (8)	153 (5)
152 (21)	164 (7)	
168 (20)	82 (7)	

MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichsprobe.

Dichlordiphenylmethan (106)

GC-MS: m/e = 236 (M^+, 2Cl, 11)

40 (100)	201 (1Cl, 34)	166 (11)
29 (53)	165 (24)	75 (7)
44 (51)	82 (20)	167 (6)

Phenyl-p-tolylsulfon

^{1}H-NMR: 2,39 (s, 3 H, Aryl CH_3)
($CDCl_3$) 7,1-8,1 (m, 9 H, Aryl H)

IR: 1155, 1190, 1310 (SO_2), 1500, 1600
(KBr) (arom. C=C)

GC-MS: m/e = 232 (M^+, 99)

139 (100)	126 (20)	152 (11)
107 (68)	91 (20)	167 (8)
125 (54)	233 (16)	140 (8)
77 (32)	89 (15)	200 (6)
65 (30)	51 (14)	165 (6)

e) α-Naphthol (-30°C)

α-Naphthol wird in zweimolarem Überschuß (1,15g ≙ 0,008 Mol) als Lösung in 10 ml Dichlormethan zu der in 3. beschriebenen Lösung getropft. Es entsteht eine rote Lösung. Bei -15°C geht die Farbe in olivgelb über. Bei Raumtemperatur wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet.

Ein DC (Kieselgel/Dichlormethan) läßt zwei farbige Produkte erkennen: ein karminrotes (wenig, R_f 0,6) und ein orangegelbes (Hauptprodukt, R_f 0,4). Die Versuche zur Isolierung erfolgen durch SC und präparative DC (Kieselgel/Dichlormethan). Die nicht ganz reinen Produkte werden ^{1}H-NMR-spektroskopisch als Azokupplungsprodukte identifiziert.

Rotes Produkt:

^{1}H-NMR (80 MHz):	5,3	(s, nicht zugeordnet)
($CDCl_3$)	6,8-8,5	(m, Aryl H)

(Die Substanz ist nicht rein)

MS: m/e = 308 (M^+, 7)

99 (100)	45 (14)	83 (10)
127 (84)	149 (13)	57 (9)
82 (31)	91 (12)	263 (5)
111 (28)	109 (12)	235 (3)

Orangegelbes Produkt:

Orangebraune Kristalle, Smp. 170,5°C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (80 MHz):	2,48	(s, 3 H, Aryl CH_3)
($CDCl_3$)	7,2-8,5	(m, 18 oder 19 H, Aryl H)

(Die Substanz ist nicht rein)

MS: m/e = 400 (M^+, 1Cl, 43)

39 (100)	198 (18)	365 (10)
45 (84)	325 (18)	257 (10)
181 (1Cl, 30)	261 (15)	:
213 (30)	401 (1Cl, 14)	337 (5)
262 (22)	165 (13)	

(ferner 428, sehr schwach, M^+?)

Nach einem Tag Stehen kein Signal bei 400/402 mehr.

IX Sonstige Synthesen, Syntheseversuche und Reaktionen

1. Darstellung von 2-Oxo-phenylacetaldehyd-p-tosyl-hydrazon (47) und 3-Chlor-4-methoxy-4-phenyl-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolylsulfon (48)

1-Chlor-2-phenyl-1-p-tosylazoethen (46) wird in Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuß eines 1:1 Gemisches von Wasser und Aceton bzw. mit einem Überschuß Methanol einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung ist dann farblos.

Bei der Umsetzung mit Wasser wird die organische Phase abgetrennt, mit $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Bei der Umsetzung mit Methanol werden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es wird aus Dichlormethan umkristallisiert und bei 40°C im Vakuum getrocknet.

2-Oxo-phenylacetaldehyd-p-tosylhydrazon (47)

Smp. 186-186,5°C

^{1}H-NMR:	2,47	(s, 3 H, Aryl CH_3)
(d_6-DMSO)	5,43	(s, 1 H, CH=N)
	7,1-8,1	(m, 9 H, Aryl H)
	10,7	(s, 1 H, NH)

IR: 820 (arom. C=C), 1045, 1175, 1190, 1350 (Lösung in CH_2Cl_2) (SO_2), 1490, 1595 (arom. C=C), 1710 (C=O), 3260, 3400 (N-H)

3-Chlor-4-methoxy-4-phenyl-1,2-diaza-2-butenyl-p-tolyl-sulfon (48)

Smp. 141,5°C

^{1}H-NMR:	2,49	(s, 3 H, Aryl CH_3)
($CDCl_3$)	3,33	(s, 3 H, OCH_3)
	5,05	(s, 1 H, $C\underline{H}OCH_3$)
	7,1-8,0	(m, 9 H, Aryl H)
	8,28	(s, breit, 1 H, NH)

IR: 765, 815 (arom. C=C), 1050, 1170, 1190, (KBr) 1350 (SO_2), 1105 (C-O-C), 1490, 1590 (arom. C=C), 1625 (C=N), 2820 (C-H von OCH_3), 3170 (N-H)

2. Versuche zur Wasserabspaltung aus 2-Bromcapronsäure-p-tosylhydrazid (38) und Brom-phenylessigsäure-p-tosylhydrazid (44)

a) Einwirkung von P_2O_5

2g des Hydrazids werden mit einem Überschuß P_2O_5 (4g) vermischt und den im Folgenden beschriebenen Bedingungen aus-

gesetzt. Anschließend wird mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittel extrahiert, eingeengt und ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch DC (Kieselgel/Dichlormethan) untersucht.

- 24 h bzw. 48 h Rühren bei Raumtemperatur in Dichlormethan: keine Reaktion;
- 3 h Sieden in Dichlormethan unter Rückfluß: keine Reaktion;
- 15 h Sieden in Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß (nur 38): braunes Öl, enthält 38, aber kein Ketenhydrazon;
- 16 h Sieden in Toluol unter Rückfluß (nur 38): braunschwarzes Öl, enthält 38, aber kein Ketenhydrazon;
- 2 h trockenes Erhitzen auf 65°C bzw. 120°C im Vakuum (10 Torr): braunschwarze Masse, enthält 38, aber kein Ketenhydrazon.

b) Einwirkung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (nur 38)

2g des Hydrazids 38 werden mit dem dreimolaren Überschuß DCC (1,20g) in 50 ml Ether 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Einengen olivbraune feste Masse, deren ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopische sowie säulenchromatographische (Kieselgel/Essigester) Untersuchung keinen Hinweis auf ein Ketenhydrazon gibt.

3. Synthese von Methoxy-phenylessigsäuremethylester (85)

In einem 500 ml DRK mit Rückflußkühler und magnetischem Rührer werden 2,30g (0,1 Mol) Natrium in 250 ml trockenem Methanol gelöst und anschließend 11,68g (0,05 Mol) Bromphenylacetylchlorid zugetropft. Man siedet 30 Minuten unter Rückfluß, läßt abkühlen, filtriert und destilliert das Me-

thanol am Rotationsverdampfer ab. Dann wird in 250 ml Ether gelöst, zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers wird im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Methoxy-phenylessigsäuremethylester (85)

Sdp. 128-129°C/11 Torr		Ausbeute 6,65g (74%)
^{1}H-NMR:	3,32	(s, 3 H, OCH_3)
($CDCl_3$)	3,60	(s, 3 H, $COOCH_3$)
	4,62	(s, 1 H, $CH(OCH_3)$)
	7,2-7,5	(m, 5 H, Aryl H)

MS: vgl. Seite 114

4. Umsetzungen von Vergleichsverbindungen unter den Reaktions- bzw. Aufarbeitungsbedingungen der Umsetzungen von 46 mit $SbCl_5$ und Methanol bzw. Wasser (Diazoacetophenon (96), 2-Hydroxy-1-phenylethanon (93), Phenylacetylchlorid (72), 1-Chlor-2-phenylacetylen (56))

Eine kleine Menge (ca. 0,3g) der betreffenden Verbindung wird als Lösung in 20 ml Dichlormethan auf -30°C gekühlt, ein Überschuß $SbCl_5$ (0,3 ml) zugegeben, wenn angegeben, und schließlich mit einer Mischung von 7 ml Wasser, 2 ml konz. Salzsäure und 7 ml Tetrahydrofuran oder 7 ml Wasser, 2 ml konz. Salzsäure und 7 ml Methanol, wie jeweils angegeben, versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und in der in Abschnitt IV. 1. beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Diazoacetophenon (96)

mit und ohne $SbCl_5$; Hydrolyse mit Wasser/HCl/Methanol

saure Produkte: Benzoesäure (40%)
Mandelsäure (60%)

neutrale Produkte: 2-Hydroxy-1-phenylethanon (40%, nur ohne $SbCl_5$)
2-Chlor-1-phenylethanon (55% ohne $SbCl_5$, über 90% mit $SbCl_5$)

2-Hydroxy-1-phenylethanon (93)

mit $SbCl_5$; Hydrolyse mit Wasser/HCl/Tetrahydrofuran

nach GC eine Vielzahl kleiner Peaks, die nicht näher untersucht werden. Ausgangsprodukt (93) und Benzaldehyd sind nicht vorhanden.

Eine Probe 93 wird in 50 ml Ether gelöst und mit 5%iger Natronlauge 15 Minuten gerührt. Aufarbeitung der organischen Phase wie in Abschnitt IV. 1. beschrieben.

saure Produkte: Benzoesäure (43%)
Mandelsäure (49,5%)

neutrale Produkte: Benzaldehyd (89%)

Phenylacetylchlorid (72)

mit und ohne $SbCl_5$; Hydrolyse mit Wasser/HCl/Tetrahydrofuran

nach der Hydrolyse außer Trocknen der organischen Phase mit $MgSO_4$ und Einengen keine weitere Aufarbeitung, sofort Untersuchung durch GC, es wird nur auf Ausgangsverbindung (72) und Phenylessigsäure (73) untersucht.

ohne $SbCl_5$:	Phenylacetylchlorid	(30%)
	Phenylessigsäure	(70%)
mit $SbCl_5$:	Phenylacetylchlorid	(8%)
	Phenylessigsäure	(92%)

1-Chlor-2-phenylacetylen (56)

mit $SbCl_5$; Umsetzung mit Methanol

anschließend wird mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und mit $MgSO_4$ getrocknet, eingeengt und sofort durch GC untersucht.

Es entstehen fast nur sehr hochmolekulare Produkte, die Ausgangssubstanz (56) ist nur noch zum Teil vorhanden. Nicht vorhanden sind: die Alkenylether 64 und 71 (die durch Methanoladdition an 56 entstehen könnten), 2-Chlor-1-phenylethanon (65) und Phenylacetylchlorid (72) (die durch Wasseraddition an 56 oder durch Hydrolyse der Alkenylether 64 bzw. 71 entstehen könnten), sowie Phenylessigsäure (73), das Hydrolyseprodukt von 72.

Eine andere Probe von 56 wird in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 5%iger Natronlauge 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und wie in IV. 1. beschrieben aufgearbeitet.

saure Produkte:	nur Produkte mit sehr großer Retentionszeit, nicht aufgeklärt. Nicht vorhanden sind: Phenylessigsäure (73) und Mandelsäure (91);
neutrale Produkte:	Ausgangsprodukt (93%), nicht vorhanden ist 2-Chlor-1-phenylethanon (65).

Literaturverzeichnis

1) Spektroskopische Nachweise des Ethinylradikals in Matrices: M. Jinguji, C.A. McDowell u. P. Raghunathan, J. Chem. Phys. 61, 1489 (1974); W.R.M. Graham, K.I. Dismuke u. W. Weltner, Jr., J. Chem. Phys. 60, 3817 (1974). Reaktionen des Ethinylradikals mit Kohlenwasserstoffen: C.F. Cullis, D.J. Hucknall u. J.V. Shepherd, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 335, 525 (1973); Chem. Abstr. 80, 47161 (1974); B. Danieli, P. Manitto, F. Ronchetti u. G. Russo, Chem. & Ind. 1973, 430.

2) C.A. Grob u. C. Cseh, Helv. Chim. Acta 47, 194 (1964); C.A. Grob, Chimia 25, 87 (1971).

3) S.I. Miller u. J.I. Dickstein, Accounts Chem. Res. 9, 358 (1976).

4) P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack u. L.R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press Inc., Kap. 9, im Druck.

5) M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 333 (1978).

6) J.L. Franklin, J.G. Dillard, H.M. Rosenstock, J.T. Herron u. K. Draxl, "Ionization Potentials, Appearence Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions", NSRDS-NBS-26, National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1969.

7) S.J. Huang, V. Paneccasio, F. DiBattista, D. Picker u. G. Wilson, J. Org. Chem. 40, 124 (1975).

8) A.D. Walsh, Discuss. Faraday Soc. 2, 18 (1947); W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305 (1946).

9) F.P. Lossing u. G.P. Semeluk, Can. J. Chem. 48, 955 (1970).

10) T.B. McHahom u. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, 1973.

11) F.P. Lossing u. G.P. Semeluk, Can. J. Chem. 49, 357 (1971); 50, 3973 (1972).

12) L. Radom, W.J. Hehre u. J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 93, 289 (1971).

13) S.W. Benson, Chem. Rev. 69, 279 (1969).

14) P.J. Stang u. M.G. Mangum, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1459 (1975).

15) J.W. Kenney, III, J. Simons, G.D. Purvis u. R.J. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. 100, 6930 (1978), und darin angegebene Literatur.

16) H.D. Hartzler, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4997 (1961).

17) T.B. Patrick u. D.J. Schmidt, J. Org. Chem. 42, 3354 (1977).

18) P.J. Stang, Chem. Rev. 78, 383 (1978).

19) R. Sustmann, J.E. Williams, M.J.S. Dewar, L.C. Allen u. P.v.R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5350 (1969); A.C. Hopkinson, K. Yates u. I.G. Csizmadia, J. Chem. Phys. 55, 3835 (1971); J. Weber u. A.D. McLean, J. Amer. Chem. Soc. 98, 875 (1976).

20) J.D. Dill, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5428 (1976).

21) J.D. Dill, P.v.R. Schleyer u. J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 99, 1 (1977).

22) Überblick über ältere Arbeiten siehe in: H. Zollinger, Angew. Chem. 90, 151 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 141 (1978); Accounts Chem. Res. 6, 335 (1973); J.F. Chlebowski in "Carbonium Ions", Vol. 2, G.A. Olah u. P.v.R. Schleyer, Ed. Wiley-Interscience, New York, 1970.

23) C.G. Swain, J.E. Sheats u. K.G. Harbison, J. Amer. Chem. Soc. 97, 783, 796 (1975).

24) R.G. Bergstrom, R.G.M. Landells, G.H. Wahl, Jr., u. H. Zollinger, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3301 (1976).

25) U. Michel, Dissertation, Tübingen, 1979.

26) Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer u. J.A. Pople, J. Org. Chem. 42, 3004 (1977); J.F. Wolf, P.G. Harch, R.W. Taft u. W.J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. 97, 2902 (1975).

27) M. Hanack, Accounts Chem. Res. 9, 364 (1976).

28) D.A. Bochvar, N.P. Gambarian, V.V. Mishchenko u. L.A. Kazitsyna, Doklady Akad. Nauk. SSSR 175, 829 (1967); Chem. Abstr. 68, 77604m (1968).

29) M. Sukigara u. S. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 461, 1077, 1082 (1967).

30) Zum Überblick siehe J.B. Moffat in "The Chemistry of Diazonium and Diazo Compounds", S. Patai, Ed., Interscience, New York, 1978, Part 1, Kap. 1.

31) R.L. Shriner, R.C. Fuson u. D.Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", IV. Ed., J. Wiley & Sons, New York, 1964.

32) V. Grignard u. H. Perrichon, Ann. Chim. (Paris), [10] 5, 5 (1926).

33) P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack u. L.R. Subramanian, Vinyl Cations,Academic Press Inc., Kap. 5, im Druck.

34) Für die alkalische Zersetzung von 3-Nitroso-2-oxazolidonen wurde ein Zerfall über Alkenyldiazoniumionen und Alkenylkationen vorgeschlagen: M.S. Newman u. A. Kutner, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4199 (1951); M.S. Newman u. A.E. Weinberg, ibid. 78, 4654 (1956); M.S. Newman u. A.O.M. Okorodudu, J. Org. Chem. 34, 1220 (1969), und darin angegebene Literatur.

35) D.Y. Curtin, J.A. Campmeier u. B.R. O'Connor, J. Amer. Chem. Soc. 87, 863 (1965).

36) G. Rosini u. S. Cacchi, J. Org. Chem. 37, 1856 (1972).

37) W.M. Jones u. F.W. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1960 (1967).

38) J.M. Tedder u. E. Robson, Proc. Chem. Soc. 1963, 344; Angew. Chem. 75, 1033 (1963).

39) S. Elakovich u. M. Hanack, unveröffentlichte Ergebnisse.

40) a) C.E. Orzech, C.A. Welch, G.R. Ziegler, J.I. Dickstein u. S.I. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2020 (1962);
b) H.G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962);
c) K. Isslieb u. G. Harzfeld, Chem. Ber. 95, 268 (1962);
d) B.I. Ionin u. A.A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. 32, 2387 (1962); 33, 2863 (1963).

41) P.v.R. Schleyer, private Mitteilung.

42) E.S. Lewis u. M.D. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2070 (1959).

43) H. Zollinger, Accounts Chem. Res. 6, 335 (1973).

44) W. Kirmse, Angew. Chem. 88, 273 (1976).

45) J.R. Mohrig, K. Keegstra, A. Maverick, R. Roberts u. S. Wells, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1968, 410.

46) H. Zollinger, Angew. Chem. 90, 151 (1978).

47) I. Szele u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 61, 1721 (1978).

48) M. Regitz, Diazoalkane, Verlag Chemie, Berlin, 1977.

49) K. Bott, Angew. Chem. 91, 279 (1979).

50) K. Bott, Chem. Ber. 108, 402 (1975).

51) G. Rosini u. R. Ranza, J. Org. Chem. 36, 1915 (1971).

52) K. Bott, Angew. Chem. 82, 953 (1970).

53) Zum Überblick siehe J.F. McGarrity in "The Chemistry of Diazonium and Diazo Compounds", S. Patai, Ed., Interscience, New York, 1978, Part 1, Kap. 6.

54) O.P. Strausz u. H.E. Gunning, Can. J. Chem. 41, 1207 (1963).

55) K. Bott, Angew. Chem. 77, 132 (1965).
56) G.A. Olah, N. Friedman, J.M. Bollinger u. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5328 (1966).
57) K. Bott, Tetrahedron Lett. 1971, 2227.
58) A.M. Sladkov u. L. Yu. Ukhin, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1964 (8), 1552; Chem. Abstr. 64, 14116a (1966).
59) A.M. Sladkov, L. Yu. Ukhin u. G.N. Gorshkova, Zh. Organ. Khim. 2 (8), 1456 (1966); Chem. Abstr. 66, 55143s (1967).
60) R. Kreher u. R. Halpaap, Tetrahedron Lett. 1977, 3147.
61) K. Bott, Synthesis 1973, 161.
62) E. Robson, J.M. Tedder u. D.J. Woodcock, J. Chem. Soc. (C) 1968, 1324.
63) V. Jäger, J.-C. Motte u. H.G. Viehe, Chimia 29, 516 (1975).
64) J.-C. Motte, Dissertation, Louvain, 1974.
65) J. Banus, J. Chem. Soc. 1953, 3755; Nature 1953, 171.
66) J.R. Johnson u. W.L. McEven, J. Amer. Chem. Soc. 48, 469 (1926).
67) H. Hartmann, H. Wagner, B. Karbstein, M.K. El A'ssar u. W. Reiss, Naturwiss. 51, 215 (1964).
68) H. Metzger u. H. Meier, Aliphatische Nitrosoverbindungen, in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Hrsg. E. Müller, Thieme Verlag, Stuttgart, 1971, Bd. X/1, S. 920.
69) P. Tarrant u. D.E. O'Connor, J. Org. Chem. 29, 2012 (1964).
70) J.M. Kauffmann et al., J. Amer. Chem. Soc. 86, 4210 (1964).
71) W.G. Finnegan u. W.P. Norris, J. Org. Chem. 28, 1139 (1963).
72) R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1951, 588.
73) M. Hanack, I. Herterich, K. Hummel u. V. Vött, Liebigs Ann. Chem. 733, 5 (1970).

74) J.M. Tedder u. M. Bartle, persönliche Mitteilung.
75) E. Bamberger, Ber. 30, 506 (1898).
76) I. Kunz, Ber. 31, 1528 (1898).
77) V.I. Stanko, A.N. Kashin u. I.P. Beletskaya, Zh. Organ. Khim. 9, 208 (1923).
78) J.F. Normant u. C. Piechucki, Bull. Soc. Chim. France 1972, 2402.
79) R.J. Thomas, K.N. Campbell u. G.F. Hennion, J. Amer. Chem. Soc. 60, 718 (1938).
80) D.J. Woodcock, Dissertation, Sheffield, 1965.
81) W.v.E. Doering u. C.H. DePuy, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5955 (1953).
82) F.M. Beringer, J.A. Farr u. S. Sands, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3984 (1953).
83) E. Robson, J.M. Tedder u. B. Webster, J. Chem. Soc. 1963, 1863.
84) J.H. Boyer, C.Y. Mack, N. Goebel u. L.R. Morgan, Jr., J. Org. Chem. 23, 1051 (1958).
85) W.M. Jones u. F.W. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1960 (1967).
86) J.H. Boyer u. R. Selvajaran, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6122 (1969).
87) F.S. Bridson-Jones, G.D. Buckley, L.H. Cross u. A.P. Driver, J. Chem. Soc. (London) 1951, 2999; F.S. Bridson-Jones u. G.D. Buckley, ibid. 1951, 3009; G.D. Buckley u. W.J. Levy, ibid. 1951, 3016.
88) R. Meier, Chem. Ber. 86, 1483 (1953); R. Meier u. W. Frank, Chem. Ber. 89, 2747 (1956).
89) A. Matsumoto, J.H. Lee, M. Yoshida u. O. Simamura, Bull. Chem. Soc. Japan 47,946 (1974).
90) J.H. Lee, A. Matsumoto, O. Simamura u. M. Yoshida, Chem. Comm. 1969, 23, 1393.
91) G.R. Krow, Angew. Chem. 83, 455 (1971).
92) J. Schweng u. E. Zbiral, Monatshefte Chem. 107, 537 (1976).

93) a) E. Zerner u. H. Goldhammer, Monatshefte Chem. 34, 1609, 1631 (1913);
b) E. Zerner, ibid. 53/54, 485 (1929);
c) H.H. Wassermann u. H.R. Nettleton, Tetrahedron Lett. 1960, 33.

94) D.J. Northington, Jr., u. W.M. Jones, Avail. Univ. Microfilms, Ann. Arbor, Mich., Order No. 71-17, 200; from Diss. Abstr. Int. B 1971, 32 (1), 180.

95) D.N. Harpp, L.Q. Bao, C.J. Black, J.G. Gleason u. R. A. Smith, J. Org. Chem. 40, 3420 (1975).

96) H.v.Pechmann, Ber. 27, 320 (1894); H.v.Pechmann u. L. Seeberger, ibid. 27, 2121 (1894).

97) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich u. H. Knupfer, Tetrahedron 17, 3 (1962).

98) C.L. Stevens u. G.H. Singhal, J. Org. Chem. 29, 34 (1964).

99) R. Buyle, Helv. Chim. Acta 47, 2449 (1964).

100) C.L. Stevens u. J.C. French, J. Amer. Chem. Soc. 75, 657 (1953).

101) W.R. Bamford u. T.S. Stevens, J. Chem. Soc. 1952, 4735.

102) a) C. Pauly u. R. Otto, Ber. 9, 1639 (1876); ibid. 10, 2181 (1877); ibid. 11, 2070 (1878);
b) L. Bauer u. J. Cymerman, J. Chem. Soc. 1950, 109.

103) H. Oediger, F. Möller u. K. Eiter, Synthesis 1972, 591.

104) L. Ghosez u. J. Marchand-Brynaert in: H. Boehme u. H.G. Viehe, Iminium Salts in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, New York, 1976, S. 421.

105) C.D. Ritchie, J.D. Saltiel u. E.S. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4601 (1961).

106) H. Hunnius, Ber. 10, 2010 (1877); O. Fischer u. M. Busch, ibid. 24, 2680 (1891).

107) H.G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Dekker, New York, 1969, S. 693.

108) G. Pangon, J.-L. Philippe u. P. Cadiot, Compt. Rend. Acad. Sci. 1973, 879.

109) M.S. Newman u. P. Beal, III, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1506 (1949).

110) G.A. Olah u. Y. Yamada, J. Org. Chem. 40, 1107 (1975).

111) W.B. Reid u. J.H. Hunter, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3515 (1948).

112) H. Beckurts u. R. Otto, Ber. 11, 472 (1878).

113) P.J. Stang u. A.G. Anderson, Tetrahedron Lett. 1977, 1485; J. Amer. Chem. Soc. 100, 1520 (1978).

114) G. Hammen, Dissertation, Tübingen, 1980.

115) W.R. McBride u. H.W. Kruse, J. Amer. Chem. Soc. 79, 572 (1957); W.R. McBride u. E.M. Bens, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5546 (1959); zum Überblick siehe auch in: W. Lwowski, Nitrenes, J. Wiley & Sons, New York, 1970, S. 355.

116) K.C. Kemp u. D. Metzger, J. Org. Chem. 33, 4165 (1968).

117) E. Schulte, Chromatographia 9, 315 (1976).

118) K. Grob, G. Grob u. K. Grob, Jr., Chromatographia 10, 181 (1977).

119) D.A. Cronin, J. Chromatogr. 97, 263 (1974).

120) K. Grob, G. Grob u. K. Grob, Jr., J. High Res. Chrom. & Chrom. Comm. 1979, 31.

121) R.E. Kaiser, Z. Anal. Chem. 189, 1 (1962); R.E. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1975, Bd. II, S. 47-54.

122) W.J. Richter u. H. Schwarz, Angew. Chem. 90, 449 (1978).

123) W. Schöniger, Microchim. Acta 1955, 128; 1956, 869.

124) Organikum, 11. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1972, S. 266.

125) a) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart, 1960, Bd. 1, S. 436;
b) ibid. S. 438;
c) ibid. S. 448;
d) ibid. S. 450.

126) Referenz 124), S. 390.

127) L. Friedman, R.L. Litle u. W.R. Reichle, Org. Syntheses 40, 93 (1960).

128) Referenz 124), S. 443.

129) S. Uemura, H. Okazaki, A, Onoe u. M. Okano, J. Chem. Soc. Perk. Trans. I, 1977, 676.

130) L. Field u. R.D. Clark, Org. Syntheses Coll. Vol. IV, 1963, 674.

131) J.S. Pierce, W.W. Haden u. R.D. Gano, J. Amer. Chem. Soc. 67, 408 (1945).

132) J. Seibl, Massenspektrometrie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1974, S. 109.

Lebenslauf

Reinhard Helwig, geboren am 8. Juni 1950 in Dankelshausen Kreis Hann. Münden, Sohn des Diplomphysikers Dr. Gerhard Helwig und seiner Ehefrau Anneliese geb. Rather.

1956 - 1960	Friedrich-Ebert-Volksschule in Fürth/Bayern
1960 - 1965	Humanistisches Gymnasium in Fürth/Bayern
1965 - 1969	Knabenrealgymnasium in St. Ingbert/Saar
16.6. 1969	Reifeprüfung
1.7. 1969 - 31.12. 1970	Ableistung des Wehrdienstes in Koblenz
Okt. 1970 - Juni 1975	Studium der Chemie an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken
ab Juni 1975	Studium der Chemie an der Eberhard - Karls - Universität in Tübingen
2.4. 1976	Diplom Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack: „Über den Mechanismus der Umlagerung von Cycloocten-2-on-1 in 1-Acetylcyclohexen"
Mai 1976 - Febr. 1980	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Eberhard - Karls - Universität in Tübingen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack
11.4. 1979	Eheschließung mit Christiane Bauer aus Saarbrücken

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: M. Ashworth, H.J. Bielig, E. Blasius, G. Dahmen, H. Dürr, K. Fischer, L. Gräser-Capuano, M. Hanack, H.D. Hardt, L. Heck, H. Moesta, H. Müser, M. Regitz, E. Saar, K. Schank, H.J. Schneider, N. Schmahl, G. Schwitzgebel, F. Seel, W. Walisch.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321